



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

TUOMAS TATTI  
FUNKTIONALISOIDUN S-SBR ELASTOMEERIN LAATUVAIHTE-  
LUN TODENTAMINEN

Diplomityö

Tarkastaja: professori Jyrki Vuorinen  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
Teknisten tieteiden tiedekuntaneu-  
voston kokouksessa 9. joulukuuta  
2015

## TIIVISTELMÄ

**TUOMAS TATTI:** Funktionalisoidun S-SBR elastomeerin laatuvaihtelun todentaminen

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 69 sivua, 9 liitesivua

Maaliskuu 2016

Materiaalitekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Materiaalitekniikka

Tarkastaja: professori Jyrki Vuorinen

Avainsanat: funktionaalinen S-SBR, laatuvaihtelu, elastomeeri, prosessoitavuus

Renkaan valmistaminen on moniportainen prosessi, jossa lukuisat asiat voivat mennä vikaan. Rengas muodostuu erilaisista komponenteista, joista kaikkiin käytetään erilaisia kumisekoituksia. Kumisekoitus voi elastomeerien lisäksi sisältää yli kymmentä erilaista raaka-ainetta. Tuotannossa käytettävät sekoitukset valmistetaan tehtaan sekoitusosastolla. Kumisekoitusten olennainen tehtävä on tuottaa renkaalle siltä vaadittavat ominaisuudet. Sekoitusosaston tehtävä on valmistaa laatuvaatimukset täyttäviä sekoituksia, joista renkaan eri komponentit valmistetaan. Komponenttien valmistajat toivovat sekoitusten olevan helposti prosessoitavia ja asettavat siten omat laatuvaatimuksensa sekoitusosastolle.

Sekoitusosaston ongelma on, että aina joko sekoituksen ominaisuuksissa tai prosessoitavuudessa ilmeneviä laatuvaihteluita ei pystytä selittämään. Tässä työssä tutkittiin erästä renkaan pintareseptin pääraaka-aineena toimivaa funktionaalista S-SBR elastomeeriä. Tutkitun elastomeerin oli aiemmin epäilty aiheuttaneen laatuvaihtelua ja työn aihe oli todentaa sen laatuvaihtelu ja laatuvaihtelun vaikutukset. Tutkimusta pohjustetaan kirjallisuudessa, jossa käydään läpi kumin sekoittamista ja raaka-aineita, sekä perehdytään yleisesti kumin ominaisuuksiin.

Tutkimuksessa valmistettiin normaalia tuotannossa käytettävää kumisekoitusta siten, että kokeiden välillä elastomeerierää vaihdettiin. Kokeet jaettiin neljään koeajoon. Kokeille suoritettiin laboratoriomittauksia ja niiden prosessoitavuutta testattiin tuotannossa. Erityistä huomiota kohdistettiin sekoitusosaston kannalta olennaisimpien, eli reometritulosten, sekä prosessoitavuuden arviointiin. Tuloksissa esiintyneistä poikkeavuuksista arvioitiin, johtuvatko ne elastomeeristä vai jostain muusta muuttujasta. Muiden mahdollisten muuttujien vaikutusta pyrittiin arvioimaan kaikissa koeajoissa mukana olleiden referenssikokeiden tulosten vaihtelun perusteella. Osalle kokeista suoritettiin toistokokeet tulosten varmentamiseksi.

Tutkimuksessa ei pystytty todentamaan selvää laatuvaihtelua elastomeerierien välillä, vaikka useissa mittauksissa ilmeni selvästi joukosta poikkeavia tuloksia. Referenssikokeiden vaihtelun vuoksi poikkeamat selittyivät useimmiten muiden mahdollisten muuttujien aiheuttamiksi. Reometritulosten perusteella elastomeerin vaikutus MH-arvoon voi olla noin yhden yksikön verran. Vaikutus ei ole kuitenkaan niin suuri, että se aiheuttaisi selittämättömiä laatuvaihteluita. Prosessoitavuudessa esiintyneitä vaihteluita ei onnistuttu toteamaan elastomeerin aiheuttamiksi. On hyvin mahdollista, että työssä tutkittujen elastomeerierien joukkoon ei sattunut yhtään selvää laatuvaihtelua aiheuttavaa.

## ABSTRACT

**TUOMAS TATTI:** Verifying quality deviations in a functionalized S-SBR elastomer

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 69 pages, 9 Appendix pages

March 2016

Master's Degree Programme in Materials Engineering

Major: Materials Technology

Examiner: Professor Jyrki Vuorinen

Keywords: functionalized S-SBR, quality deviations, elastomer, processability

Manufacturing a tire has many steps and a lot of things that can go wrong. A tire is made of various components which are all made of different kind of rubber compound. Rubber compound may contain over ten ingredients in addition to the elastomers. The rubber used in producing components for the tire is made in the mixing section. The main task of the mixing section is to make rubber that meets the pre-set quality requirements. These quality requirements make sure that the tire works the way it was designed. Component manufacturing is the customer of mixing section and sets its own quality requirements as it wants the compound to have good processability.

The problem for the mixing section is that quality changes in the rubber cannot always be explained. A functionalized S-SBR elastomer which is the main ingredient in a tire tread compound was tested in this thesis. Previous experiences have led to believe that the elastomer could be the cause for some quality changes that could not be explained. The aim of this thesis was to verify the quality deviations in the elastomer and the effects it has on rubber properties and processability. The research is set up with a literature section which consists of rubber mixing and ingredients as well as rubber properties

In this thesis a normal production compound was made so that for each test the lot number of the elastomer was changed as other ingredients remained the same. Eight lots were tested in four trials. The rubbers were then tested in the laboratory and in production to find out if there were changes in processability. Attention was paid especially for processability and the maximum torque in the rheometer tests. Two of the elastomer lots were used in every trial and used as a reference to find out the effect of things unrelated to the elastomer lot. In the final trial two elastomers in addition to the references were tested again to verify their previous results.

A clear quality changes between the tested elastomer lots could not be detected in this thesis. Many measurements showed big deviations between tests but most of them were explained by other factors rather than the elastomer. Rationalization for that was that there were big deviations in the reference rubbers' properties as well. In the maximum torque of the rheometer tests it was shown that the elastomer lot could have an effect of approximately one unit. That effect alone is not big enough to be considered unexplained quality change in the rubber. In processability the deviations observed could not be pointed out to be caused by the elastomer. The lack of clear quality deviations despite the earlier experiences can be a result of testing only eight lots.

## ALKUSANAT

Tämä työ on tehty Nokian Renkaat Oyj:lle Tampereen teknillisen yliopiston diplomityönä Työn tarkastajana toimi professori Jyrki Vuorinen, jota haluan kiittää hyvistä neuvoista työn edetessä.

Nokian Renkailla työn ohjaajina toimivat kehitysinsinöörit Irina Lindberg sekä Milla Innilä. Haluan kiittää ohjaajiani heidän avustaan ja tuestaan kaikissa työn vaiheissa. Olin onnekas saadessani työlle ohjaajat, joiden apu ja neuvot olivat aina helposti saatavilla niitä tarvitessani. Kiitos myös Antti Rautaselle ja Markku Walleniukselle, joiden tuki ja neuvot olivat työn onnistumisen kannalta arvokkaita. Lisäksi haluan kiittää kaikkea laboratoriohenkilökuntaa, jotka osallistuivat työni mittauksiin. Alkuvalmistuksen työyhteisöä kokonaisuudessaan haluan kiittää siitä, että joukkoonne oli helppo liittyä. Ajastani Nokian Renkailla jäävätkin mieleen monet mukavat työkaverit.

Opintoni alkoivat Nokialla ja matkalla tähän pisteeseen ne ovat vieneet minut Tampereelle, Raleighiin, Dunaújvárokseen, Varkauteen, Sao Pauloön, Rio de Janeiroon, Hervantaan ja takaisin Nokialle. Erityiskiitos perheelleni kaikesta siitä monipuolisesta tuesta, joka omalta osaltaan mahdollisti tuon matkan ja keskittymisen opintoihini.

Nokialla, 9.2.2016

Tuomas Tatti

Poutuntie 7 E 38  
37100 Nokia  
040 7436100

## SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO .....	1
2.	KUMIN SEKOITUS .....	3
2.1	Sekoituskone .....	3
2.1.1	Sivuavaroottorinen sekoituskone .....	4
2.1.2	Pureutuvaroottorinen sekoituskone .....	5
2.2	Sekoituksen periaate .....	5
2.3	Sekoitusjärjestys .....	6
2.4	Prosessiparametrejä .....	7
2.4.1	Täyttöaste .....	7
2.4.2	Roottorinopeus .....	8
2.4.3	Lämpötila .....	8
2.4.4	Männän paine .....	9
2.4.5	Energiankulutus .....	9
2.5	Sekoitusohjelma .....	9
3.	RENKAAN RAAKA-AINEET .....	11
3.1	Kumiresepti yleisesti .....	11
3.2	Silika .....	12
3.2.1	Silanoitumisreaktio .....	12
3.2.2	Silikan dispersio .....	14
3.2.3	Täyteaineen laadun vaikutus dispersioon .....	14
3.3	S-SBR .....	15
3.3.1	S-SBR:n valmistus .....	16
3.3.2	Funktionalisoitu S-SBR .....	16
4.	KUMIN FUNKTIONALISOINNIN TAUSTAA .....	18
4.1	Renkaan ominaisuuksista yleisesti .....	18
4.2	Hystereesi .....	22
4.2.1	Payne efekti .....	23
4.3	Funktionaalisten kumien toimintaan vaikuttavia tekijöitä .....	24
5.	RENKAAN KULUTUSPINNAN VALMISTUS .....	25
6.	MITTAUSMENETELMÄT .....	27
6.1	Mooney-viskometri .....	27
6.2	Reometri .....	28
6.3	DMTA .....	28
6.4	Vetokoe .....	28
6.5	Kovuus .....	29
6.6	DisperTester 3000 .....	29
7.	TUTKIMUS .....	31
7.1	Työn taustaa .....	31
7.2	Työn toteutus .....	31

8.	TULOKSET .....	34
8.1	Tulokset pintalinjalla .....	34
8.1.1	Koeajo 1 .....	35
8.1.2	Koeajo 2 .....	37
8.1.3	Koeajo 3 .....	38
8.1.4	Koeajo 4 .....	40
8.2	Vaihtelu sekoitustapahtuman aikana .....	41
8.2.1	Koeajo 1 .....	42
8.2.2	Koeajo 2 .....	43
8.2.3	Koeajo 3 .....	45
8.2.4	Koeajo 4 .....	45
8.3	MH-tulokset .....	47
8.4	Tan $\delta$ -tulosten vertailu kokeiden välillä .....	50
8.5	Dispersiotulokset .....	53
8.6	Vetokoetulokset ja kovuustulokset .....	54
8.7	Elastomeerin ominaisuudet ja sekoituksen Mooney-viskositeetti .....	60
9.	YHTEENVETO .....	63
	LÄHTEET .....	67

LIITE A: SEKOITUSTAPAHTUMAN B-VAIHEEN VÄÄNTÖKÄYRÄT

LIITE B: MH-TULOSTEN VARIANSSIANALYYSIN TULOKSET JA KU-VAAJAT  
KOEJOILLE, SEKÄ REFERENSSIKUMIEN VERTAILULLE

LIITE C: TAN  $\Delta$ :N KÄYRÄT LÄMPÖ-TILAN FUNKTIONA KAIKILLE KOE-  
JOILLE, SEKÄ REFERENSSIKUMIEN VERTAILULLE

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

ANOVA	varianssianalyysi, <i>analysis of variance</i>
ASTM	American Society for Testing and Materials
CR	kloropreenikumi
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMTA	dynaamismekaanisten ominaisuuksien analyysi
E	Youngin moduuli, elastisuusmoduuli
E'	varastomoduli
E''	häviömoduuli
E*	kompleksinen moduuli
E-SBR	emulsiopolymeroinnilla valmistettu styreenibutadieenikumi
G	leikkausmoduuli
G'	varastomoduli
G''	häviömoduuli
G*	kompleksinen moduuli
ISO	International Organization for Standardization
MH-arvo	reometrikokeiden maksimaalisen väännön arvo
NBR	nitriilikumi
phr	<i>parts hundred rubber</i> , eli raaka-aineen määrä suhteessa elastomeerin määrään, kun elastomeerin kokonaismäärä on 100
rpm	kierrosta minuutissa
SBR	styreenibutadieenikumi
ShA	Shore A kovuusmittauksen yksikkö
S-SBR	liuospolymeroinnilla valmistettu styreenibutadieenikumi
tan $\delta$	häviötangentti, häviökulma
TESPT	di-(3-trietoksisilylpropyyli)tetra-sulfidi
X-arvo	dispersion tunnusluku, jossa näytteen pinnasta otettua kuvaa verrataan referenssikuviiin
Y-arvo	dispersion tunnusluku, jossa yli 23 $\mu\text{m}$ :n kokoisten hiukkasten määrää arvioidaan asteikolla 1-10
Z-arvo	dispersion tunnusluku, saadaan laskukaavasta joka perustuu näytteen pinnasta otetusta kuvasta löytyvän valkoisen pinta-alan määrään

# 1. JOHDANTO

Työ on tehty rengastehtaan sekoitusosastolle, jossa valmistetaan renkaissa käytettyjä kumisekoituksia. Sekoitusosaston asiakkaana toimivat linjat, jossa renkaan eri komponentteja valmistetaan. Sekoitusosaston asiakas haluaa sille toimitetun kumin olevan helposti prosessoitavaa, jotta sen oma tuottavuus ei kärsi. Prosessoitavuuden lisäksi kumisekoituksen tulee antaa lopputuotteelle, eli renkaalle, halutut ominaisuudet. Lopputuotteen ominaisuudet on määriteltävä tuotekehityksen aikana ja niiden toteutumista valvoo laadunvalvonta. Asiakkaalla ja laadunvalvonnalla on molemmilla omat sekoitusosaston laatuun kohdistuvat odotuksensa, jotka sekoitusosasto pyrkii parhaansa mukaan täyttämään. Sekoitusosaston työtä hankaloittavat monet muuttujat, joilla on omat vaikutuksensa laatuun. Näitä muuttujia ovat mm. sekoituskoneen toiminta, operaattoreiden toiminta ja materiaalien laatuvariaatiot. Tässä työssä tutkittiin erään renkaan pintaan tulevan kumireseptin pääraaka-aineena toimivaa funktionaalista elastomeeriä. Aiempien kokemusten perusteella tutkitun elastomeerin epäiltiin aiheuttaneen sekoituksen laatuvariaatiota ja asiaa haluttiin tutkia tarkemmin.

Työn tavoite oli selvittää, esiintyykö tutkitussa elastomeerissä laatuvariaatiota. Tutkimus suoritettiin sekoitusosaston näkökulmasta ja toteutettiin tutkimalla, aiheuttavatko eri elastomeerin valmistuserät variaatiota laboratoriotuloksissa tai asiakkaan prosessoitavuudessa. Jos variaatiota esiintyy, oli tavoite pystyä yhdistämään se elastomeeriin. Muut mahdolliset laatuvariaation lähteet pyrittiin sulkemaan pois koesuunnittelun avulla.

Työn teoreettisessa osassa on käyty läpi kumin sekoittaminen, johon liittyy olennaisena osana sekoituskone, sekoitustapahtuma, sekoitusohjelma ja prosessiparametrit. Kumin sekoittamisen lisäksi on käyty läpi tärkeimmät raaka-aineet ja niiden merkitys kumireseptissä. Edellä mainittujen avulla rakennetaan ymmärrystä kumireseptin ja sekoittamisen perusperiaatteista. Teoreettisessa osiossa esitellään myös renkaan tärkeimmät ominaisuudet, sekä niiden nivoutuminen raaka-aineisiin ja raaka-aineiden välisiin vuorovaikutuksiin. Kumin viskoelastinen luonne käydään läpi, koska se on olennainen osa dynaamisten mittaustulosten ymmärtämiselle. Tutkittu elastomeeri on moderni funktionalisoitu elastomeeri ja teoriaosion lopuksi esitellään funktionalisoinnin taustat ja tavoitteet.

Työn kokeellisessa osassa valmistetaan kumisekoituksia tutkittavan elastomeerin eri valmistus-eristä tuotantomittakaavassa. Kaikissa koeajoissa resepti ja sekoitusohjelma pysyivät vakioina, eli elastomeerierä oli ainoa tunnettu muuttuja. Elastomeerierää testattiin kahdeksaa kappaletta, neljässä eri koeajossa. Elastomeereistä kaksi oli mukana jokaisessa koeajossa. Näitä kumeja kutsuttiin referenssikumeiksi ja niiden tuloksien avulla



la pyrittiin selvittämään elastomeerierästä johtumattoman vaihtelun suuruutta. Neljännteen koeajoon valittiin referenssien lisäksi kaksi aiemmin tuloksissa erottunutta koetta, joiden kohdalla aiempiin tuloksiin pyrittiin hakemaan lisää varmuutta toistamalla koekkeet.

Valmistetuille sekoituksille suoritettiin laboratoriomittauksia ja lisäksi niitä testattiin asiakkaan prosessissa. Laboratoriomittauksilla arvioitiin mm. valmiin sekoituksen dynaamisia ominaisuuksia, murtovenymää, vetolujuutta, dispersiota, viskositeettia sekä vulkanointikäyrää. Prosessoitavuutta pintalinjalla arvioidaan asiakkaan sekoitukselle asettamien vaatimusten pohjalta. Työn tuloksissa mittaustuloksia analysoidaan ja niiden perusteella tehdään johtopäätökset siitä, aiheuttiko elastomeerierän vaihtelu laatuvaihtelua kumin ominaisuuksiin tai prosessoitavuuteen.

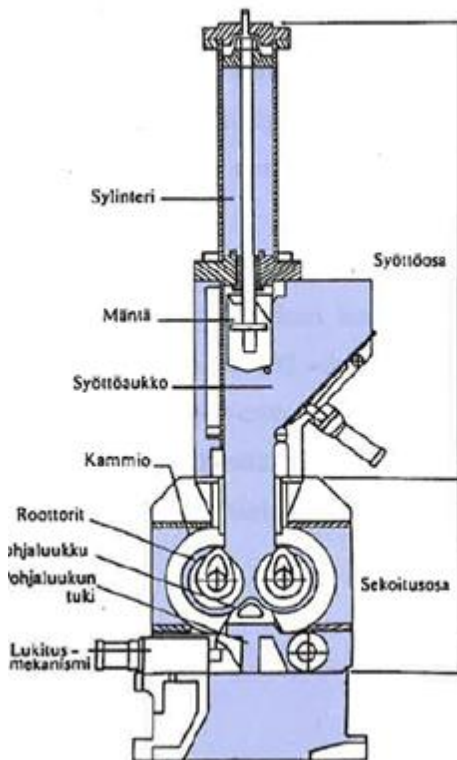
## 2. KUMIN SEKOITUS

Kumi tulee tehtaille toimittajilta raakakumi paaleissa. Raakakumilla yksinään ei ole kumituotteilta vaadittuja fyysisiä ominaisuuksia, kuten vetolujuutta ja kestävyyttä. Jotta halutut ominaisuudet saavutetaan, tulee raakakumiin sekoittaa muita yhdisteitä, jonka jälkeen sekoitus vulkanoidaan. Kumin prosessointi koostuu sekoituksesta, muotoilusta ja vulkanoinnista. Sekoitus on vaiheista ensimmäinen ja tärkein. Sekoituksessa aineiden tulee jakautua kumimatriisissa mahdollisimman tasaisesti, jos näin ei tapahdu niin prosessoitavuus ja lopputuotteen ominaisuudet kärsivät. (Johnson 2001, s. 1)

### 2.1 Sekoituskone

Kumin sekoitus tapahtuu sekoituskoneessa. Sekoitustapahtumassa raaka-aineet ensin annostellaan ja syötetään sekoituskoneeseen ja sen jälkeen ne sekoitetaan. Kun sekoitus on valmis, sekoituskone tiputtaa panoksen alaluukusta jatkokäsittelyä varten. Kumi-reseptin raaka-aineet toimitetaan monessa eri muodossa. Käytettävät öljyt ovat neste-mäisessä muodossa, täyteaineet ja monet muut jauhemaisena tai pelletteinä ja kumit ovat paaleina. Teollisessa mittakaavassa toimivalla tehtaalla aineiden annostelu sekoituskoneeseen tapahtuu kumia lukuun ottamatta pääsääntöisesti automatiikan avulla. (Johnson 2001, s. 10)

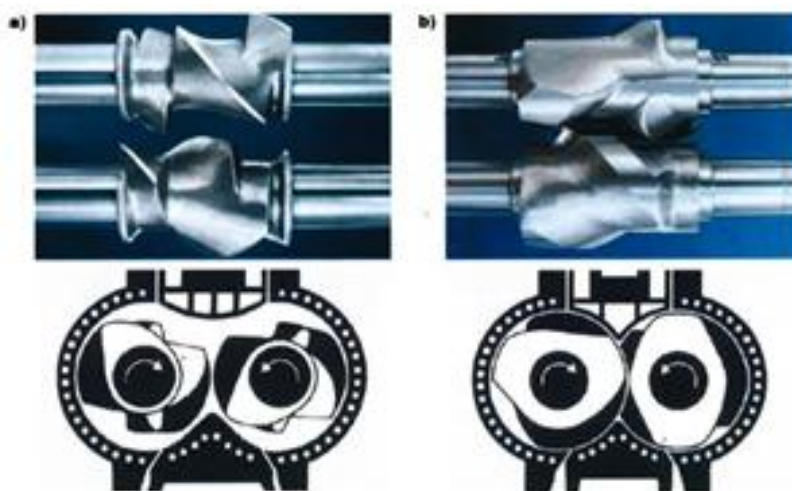
Sekoittaminen tapahtuu sekoituskoneen sisällä olevassa sekoitusosassa. Sekoituskoneen rakenne on esitetty kuvassa 1. Kumin syöttö tapahtuu syöttöosan aukosta luukun ollessa auki. Kun aineet on annosteltu sekoitusosaan, mäntä painuu alas ja sen tehtävänä on ylläpitää painetta sekoitusosassa. Sekoitusosassa on kaksi roottoria, joiden avulla sekoi-tukseen saadaan kohdistettua sekä suuri leikkausjännitys, että homogenisoiva matalampi leikkausnopeus. Näiden kahden yhteisvaikutuksella päästään hyvään sekoituksen laa-tuun. Sekoituskoneet jaetaan kahteen tyyppiin sen roottorien perusteella, roottorityypit ovat sivuava ja pureutuva. (Johnson 2001, s. 26)



*Kuva 1. Sekoituskoneen rakenne (Rautanen 2002, s. 35).*

### 2.1.1 Sivuavaroottorinen sekoituskone

Sivuavaroottorisen eli tangentialisen koneen roottorien liikeradat eivät ole päällekkäin, toisin kuin puretuvaroottorisella koneella (kuva 2). Tämä mahdollistaa sen, että roottorien pyörimisnopeuden ei tarvitse olla samat. Toisen roottorin pyörintänopeus on usein 10 % suurempi, tosin toimiva nopeusero on kumisekoituksesta riippuva eikä roottorien välillä tarvitse välttämättä olla nopeuseroa. Roottorien väliin jäävä rako mahdollistaa sekoitusosan helpon täytön. Verrattuna puretuvaroottoriseen koneeseen, sivuavaroottorisen täyttöaste on suurempi. Sivuavaroottorinen sekoituskone ei sovellu hyvin sili-kasekoituksille puutteellisen jäähdytyksen vuoksi. (Berkemeier 2012, s 3-7)



*Kuva 2. Vasemmalla sivuavat roottorit ja oikealla pureutuvat roottorit (Lindberg 2014, s. 5).*

### 2.1.2 Pureutuvaroottorinen sekoituskone

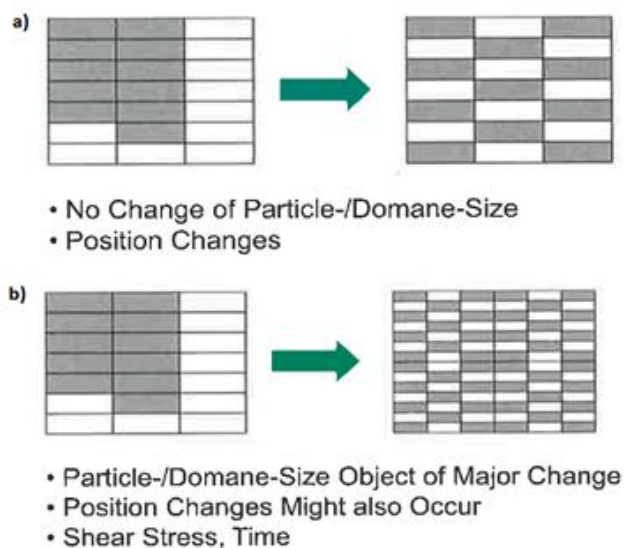
Pureutuvaroottorisen (eng. intermeshing) koneen roottorien liikeradat osuvat roottorin keskellä päällekkäin kuten kuvasta 2 huomataan. Roottorin päillä tulee siis olla vaiheero ja pyörimisnopeuden tulee olla sama. Pureutuvaroottorisen koneen roottorit ovat kooltaan suuremmat kuin sivuavaroottorisen koneen, jonka ansiosta kammioon jää vähemmän vapaata tilavuutta. Tämän vuoksi täyttöaste on sivuavaroottoriseen verrattuna pienempi, mutta koska jäähdytettävä pinta-ala on suurempi, pystytään lämpötilaa hallitsemaan sekoituksen aikana paremmin. Parantunut jäähdytys taas mahdollistaa suuremman energian käytön sekoituksen aikana. Suurempi energian käyttö aiheuttaa voimakkaampaa sekoittumista jota pureutuvaroottorisessa koneessa edesauttaa myös roottorien väliin jäävä pieni väli. Sivuavaroottoriseen verrattuna pureutuvaroottorisen koneen heikkouksia ovat sen huono täytettävyys ja tyhjennettävyys, etuna on kuitenkin parempi lämpötilakontrolli ja tehokkaampi sekoitus. (Berkemeier 2012 s. 5-7)

## 2.2 Sekoituksen periaate

Sekoituksen tehtävänä on muodostaa massa, johon kaikki aineet ovat jakautuneet tasaisesti ja niiden dispersio on hyvä. Hyvä sekoituksen onnistuminen takaa kumin toiminnan sen jatkoprosesseissa sekä halutut ominaisuudet lopputuotteelle. Sekoituksen alkuvaiheessa eri aineet muodostavat yhtenäisen massan, joka on vielä kaukana homogeenisestä sekoituksesta. Massan muodostumisen mekanismeina toimivat kumipaalien venyttäminen sekä hajottaminen. Muodonmuutos, jossa kumi venyy, lisää sen pinta-alaa ja mahdollistaa täyteaineiden sekoittumisen kumimatriisiin. Kumin muodonmuutoskyvyn ylityttyä syntyy repeytymiä, jotka myös edesauttavat täyteaineen sekoittumista. (Johnson 2001, s. 15)

Yhtenäisen massan muodostumisen jälkeen täyteaineagglomeraattien koko on vielä liian suuri. Dispersiivisellä sekoittamisella tarkoitetaan pääasiassa partikkelikoon pientymistä, mutta myös paikan muutoksia voi tapahtua. Partikkelikoon pientyminen saavutetaan kohdistamalla massa veto- tai leikkausvoimia. Näistä veto on havaittu huomattavasti tehokkaammaksi keinoksi. Hyvän dispersiivisen vaikutuksen aikaansaamiseksi tarvitaan riittävän suuri jännitys. Jos jännitys jää liian pieneksi, dispersiivistä vaikutusta ei saavuteta, vaikka sekoituksen aikaa lisättäisiin. Riittävän suurella jännityksellä voidaan huomata välitön dispersiivinen vaikutus, jonka vuoksi tehokas tapa dispersiiviseen sekoittamiseen on kohdistaa massa korkeaa jännitystä lyhyen aikaa. (Limper 2012, s. 48)

Distributiivisella sekoittamisella tarkoitetaan partikkelien levittämistä kumimatriisissa mahdollisimman tasaisesti. Käytännössä se tarkoittaa sitä, että sekoituksen lopussa, mistä tahansa otetun näytteen tulisi sisältää reseptissä määritelty määrä jokaista raaka-ainetta. Distributiivisessa sekoituksessa ei tarvita suurta jännitystä kuten dispersiivisessä sekoituksessa, vaan tärkeää on aineen mahdollisimman suuri liikkuminen sekoituksen aikana. Dispersiivisen ja distributiivisen sekoittamisen eroa havainnollistaa kuva 3. (Johnson 2001 s. 19)



**Kuva 3.** Kuvassa a) distributiivinen sekoitus ja b) dispersiivinen sekoitus (Limper 2012, s. 47).

## 2.3 Sekoitusjärjestys

Kumierän sekoituksen onnistumiseen voidaan vaikuttaa sekä prosessiparametreilla, että sekoitusjärjestyksellä. Kaikkia reseptiin kuuluvia aineita ei lisätä sekoituskoneeseen kerralla. Yleisesti ottaen lisäyksien määrä tulisi pitää mahdollisimman pienenä, koska lisäyksen yhteydessä mäntä joudutaan nostamaan ja tällöin sekoitusteho kärsii. Osa täy-

teaineista on syytä lisätä aikaisessa vaiheessa, jolloin lämpötila on alhaisempi ja viskositeetti korkeampi ja voidaan saavuttaa suuremmat leikkausjännitykset, joka puolestaan edesauttaa dispersiota. Samasta syystä öljyt on syytä lisätä sekoitukseen myöhemmin, koska ne laskevat viskositeettia. Öljyjen lisäämisen yhteydessä kannattaa kuitenkin lisätä osa täyteaineista, koska täyteaine imee öljyä itseensä ja estää öljyn kerääntymisen kammion ja roottorien pinnoille liukasteeksi. (Johnson 2001, s. 34)

Oleellinen osa kumireseptiä ovat vulkanointiaineet, joiden ansiosta polymeerin ristisilloittuminen tapahtuu. Vulkanointiaineita ei kuitenkaan saa altistaa liian korkealle lämpötilalle tai sekoitus voi vulkanoitua ennenaikaisesti. Perussekoituksen aikana lämpötila on liian korkea vulkanointiaineiden lisäämiseen ja siksi ne täytyy lisätä erillisessä vaiheessa perussekoituksen jälkeen. Perussekoituksen valmistuttua kumi jäähdytetään ja levytetään lavoille, joilla kumi kuljetetaan erilliseen rikitysvaiheeseen. Kaksivaiheinen sekoitus luonnollisesti heikentää tuottavuutta. (Johnson 2001, s. 34)

Tavanomaisessa sekoitustavassa elastomeeri tai elastomeerit lisätään ensin, joiden sekoituttua lisätään täyteaineet ja öljyt. Jos täyteaineita on useampia, aloitetaan vaikeammin sekoittuvista, jotka vaativat suuremman leikkausjännityksen sekoittuakseen. Tällä tekniikalla sekoitusaika on suhteellisen pitkä, mutta lämmönkehitys on pieni ja saavutettu dispersio on hyvä. Toinen keino sekoitukseen on lisätä öljy myöhemmin kuin elastomeeri ja täyteaineet. Tässä keinossa kumi ja täyteaineet lisätään hyvin lähellä toisiaan, yhdistettynä korkeaan roottorinopeuteen, saavutetaan hyvä dispersio. Hyvä dispersio on seurausta korkeasta leikkausjännityksestä, joka saavutetaan koska öljyä ei vielä ole lisätty. Aineet voidaan myös lisätä käänteisessä järjestyksessä, jolloin elastomeeri lisätään viimeisenä ja muut kuivat aineet sekä öljyt ensin. Tämä keino on käytännöllinen erityisesti jos elastomeerin määrä reseptissä on alle 25 %. Kahden toisiinsa heikosti liukenevan elastomeerin kohdalla sekoitus voidaan järjestää niin, että toinen elastomeereista sekoitetaan ensin täyteaineiden ja öljyn kanssa ja toinen elastomeereista lisätään vasta myöhemmin. Tämä järjestys helpottaa elastomeerien sekoittumista toisiinsa. (Johnson 2001, s. 36)

## **2.4 Prosessiparametrejä**

### **2.4.1 Täyttöaste**

Täyttöasteella on suuri merkitys roottorien toimintaan. Jos sekoituskone on alitäytetty, roottorit lähinnä kuljettavat massaa roottorin siipien suuntaisesti kammion reunoille, jolloin ei tapahdu juurikaan liikettä ylöspäin. Tällöin sekoitus on lähinnä distributiivista. Kun täyttöastetta nostetaan, massa ei pysty yhtä helposti kulkemaan roottorin siipien suuntaisesti ja sen on pakko kulkea niiden yli, siipien ja kammion seinämän välistä. Roottorin siiven ja kammion seinämän välissä massaan kohdistuu leikkausjännitystä, joten sekoitus on enemmän dispersiivista. Dispersion kannalta täyttöasteelle on

olemassa optimitaso, sillä jos täyttöastetta nostetaan liikaa, sekoitusosaan syntyy kohtia, josta massa ei pääse liikkumaan ja huonontaa näin ollen dispersiota. Täyttöasteen nostaminen nostaa sekoituksen lämmönkehitystä. Koska roottorinopeudella, jonka nostaminen myös nostaa pudotuslämpötilaa (kumimassan lämpötila kun se pudotetaan alakoneelle), on suuri vaikutus dispersion laatuun, joudutaan täyttöasteesta usein tinkimään lämmönkehityksen ehdoilla. (Limper 2012. s. 50-53)

Männän asentoa voidaan käyttää sopivan täyttöasteen määrittämiseen. Jos mäntä täyteaineen lisäyksen jälkeen tulee ala-asentoon liian nopeasti, täyttöastetta voidaan nostaa. Jos mäntä ei saavuta ala-asentoa sekoituksen aikana, on se merkki siitä, että täyttöaste on liian suuri ja dispersio kärsii. Joidenkin partikkelien osalta sekoitus käynnistyy vasta siinä vaiheessa kun mäntä on saavuttanut ala-asentonsa ja siksi sekoitusta tuleekin jatkaa riittävän kauan ala-asennon saavuttamisen jälkeen. (Limper 2012, s. 54)

## 2.4.2 Roottorinopeus

Roottorinopeus vaikuttaa suoraan sekoituksen muodonmuutosnopeuteen ja siten myös sekoituksen homogenoitumisnopeuteen. Sekoituksen homogenoitumisnopeutta rajoittaa sekoitukselle sallittu enimmäislämpötila. Sekoituksen lämpötila nousee roottorinopeuden kasvaessa ja aiheuttaa viskositeetin laskua. Viskositeetin laskiessa dispersio huononee, koska sekoitukseen kohdistuva leikkausvoima pienenee. Roottorinopeuden kasvulla ja sekoituksen nopeutumisella voi siis olla negatiivinen vaikutus dispersioon. Roottorin nopeutta säätelemällä voidaan kontrolloida lämpötilan nousua sekoituksen aikana. (Johnson 2001, s. 38)

## 2.4.3 Lämpötila

Roottorin lämpötilalla on merkittävä vaikutus siihen, liukuuko kumi roottorin pinnalla vai tarttuuko se roottoriin. Männän asettumisaikaan, eli aikaan jossa mäntä saavuttaa ala-asennon, voidaan vaikuttaa sopivalla lämpötilalla. Liian matalalla roottorien lämpötilalla männän asettuminen kestää kauemmin koska kumi liukuu roottorin pinnalla. Lämpötilan nostaminen saa kumin tarraamaan roottorin pintaan, joka nopeuttaa männän asettumista. Roottorin lämpötilalle on olemassa optimi, sillä optimilämpötilan ylittäminen ei enää nopeuta männän asettumista. Lämpötilalla on vaikutusta sekä vaiheessa, jossa koneessa on vasta pelkkää kumia, että kun täyteaine on lisätty. Lämpötilan vaikutus roottoriin tarrautumiseen selittää sitä, miksi ensimmäisillä sekoituserillä voi olla vaikea päästä haluttuun laatuun. (Limper 2012, s. 57-59)

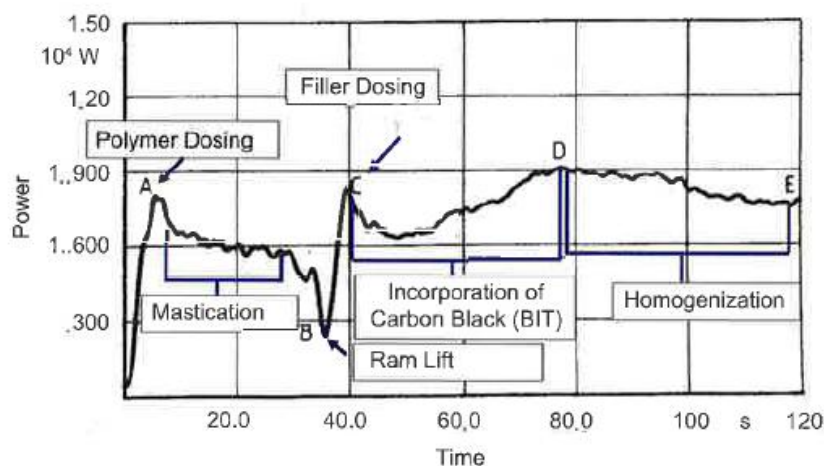
### 2.4.4 Männän paine

Männän päätehtävänä on pitää raaka-aineet sekoitusosassa. Painetta nostettaessa massan huokoisuus laskee ja sen liukuminen roottorien pinnalla vähenee. Tämä johtuu kasvaneesta voimasta kumin ja roottorin pinnan välillä ja edesauttaa virtauksen alkamista matalammassa lämpötilassa. (Johnson 2001, s. 38)

Männän paineen kasvattaminen parantaa dispersion laatua ja nostaa optimaalista täyttöastetta. Paineen kasvu nostaa myös pudotuslämpötilaa, joka vähentää prosessointiaikaa. Männän paineen nostaminen voi kuitenkin aiheuttaa sekoituksen kulkeutumista männän ja syöttökanavan väliin, joka aiheuttaa riskin männän jumiutumiselle. (Limper 2012 s. 60-63)

### 2.4.5 Energiankulutus

Sekoituskoneen energiankulutuskäyrää voidaan sanoa sekoituksen ”sormenjäljeksi”. Kuvassa 4 on tyypillinen energiakäyrä yhden sekoituspanoksen ajalta. Energiankulutus antaa tietoa sekoituksen tilasta. Kuvan 4 tilanteessa A huomataan energian pyynnin kasvavan kun polymeerit lisätään sekoituskoneeseen ja lähtevän sen jälkeen laskuun viskositeetin laskiessa. Ennen kohtaa B mäntä nostetaan materiaalin lisäystä varten, joka aiheuttaa käyrän nopean laskun, kunnes täyteaine on lisätty ja käyrä lähtee jälleen nousuun. Täyteaineen lisäys nostaa lämpötilaa, jonka ansiosta viskositeetti laskee. Täytöasteen nousu ja täyteaineen sekoittuminen kumimatriisiin aiheuttavat molemmat viskositeetin nousua joka nähdään energiakäyrästä. (Limper 2012, s. 53)



*Kuva 4. Tyypillinen sekoituserän energiankulutuskäyrä (Limper 2012, s. 53).*

## 2.5 Sekoitushjelma

Sekoitusohjelmalla tarkoitetaan kokonaisuutta siitä, missä järjestyksessä ja miten reseptissä määritellyt raaka-aineet sekoitetaan. Sekoitushjelman eri vaiheita voidaan ohjel-



moida toimivaksi ajan tai lämpötilan perusteella. Ajan perusteella sekoituskoneen ohje voi olla muotoa ”sekoita 60 sekuntia”, kun taas lämpötilaan perustuva ohje voi olla ”sekoita kunnes lämpötila on 150 °C”. Ajan perusteella ohjelmoinnissa on ongelmana se, että prosessissa ja raaka-aineissa esiintyvät muutokset voivat aiheuttaa sekoituksen epätasaisuutta. Lämpötilalla kontrolloiduissa vaiheissa lämpötilaa kontrolloidaan roottorinopeudella. Lämpötilan hallinta on erityisen tärkeää silikasekoituksissa, jossa silanointumisreaktio vaatii tapahtuakseen tietyn lämpötilan. Lämpötilan ja ajan kontrolloiminen voidaan yhdistää sekoitusvaiheella, jossa massan lämpötila pidetään vakiona ennalta määrätyn ajan. Sekoitushjelman viimeisenä ohjeena on aina pudottaa valmis sekoitus alakoneelle, jonka jälkeen alkaa uuden panoksen sekoitus. (Rinker & Limper, 2012 s. 81-83) (Keuter 2012, s. 135-138)

### 3. RENKAAN RAAKA-AINEET

#### 3.1 Kumiresepti yleisesti

Reseptin olennaisin raaka-aine on raakakumi, josta alalla käytetään myös nimitystä elastomeeri ja polymeeri. Yleisiä käytettyjä kumilaatuja ovat esimerkiksi luonnonkumi, styreenibutadienikumi ja butyylikumi. Raakakumin valinnalla on suurin vaikutus lopputuotteen ominaisuuksiin, vaikka reseptin muilla aineilla niitä pystytäänkin vielä muokkaamaan (Barlow 1993, s. 2, 9). Raakakumeilla on yksinään huonot kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet, jonka vuoksi raakakumiin sekoitetaan erilaisia raaka-aineita, jotka yhdessä muodostavat kumireseptin (Johnson 2001, s. 1). Kumireseptiä luotaessa ohjaavana tekijänä ovat lopputuotteen ominaisuudet. Lisäksi raaka-aineiden tulee olla turvallisia sekä luonnon että ihmisten kannalta ja kumisekoitus pitää pystyä prosessoimaan tehtaalla tehokkaasti (Rodgers & Waddell 2013, s. 417).

Kumireseptin muita aineita ovat täyteaineet, vulkanointiaineet, kiihdyttimet, aktivaattorit, plastisoijat ja stabiloijat. Täyteaineita käytetään erityisesti kumin lujittamiseen ja kulutuskeston parantamiseen. Yleisiä täyteaineita ovat noki ja silika. Satbilointiaineet suojaavat polymeeriketjun kaksoissidoksia ja rikkisiltoja hapettumiselta ja edesauttavat kumin säilymistä. Hapettumista kiihdyttävät mm. happi, otsoni, valo, lämpö ja dynaaminen rasitus. Hapettuminen voi aiheuttaa polymeeriketjujen katkeamista joka pehmitää kumia tai rikin muodostamien ristisiltojen lyhenemistä, joka puolestaan kovettaa ja jäykistää kumia. Plastisoijat ovat erilaisia öljyjä, jotka laskevat sekoituksen viskositeettia. (Rodgers & Waddell 2013, s. 417-460)

Vulkanoinnissa polymeeriketjujen välille muodostuu ristisiltoja, jotka yhdistävät ketjut verkkomaiseksi rakenteeksi. Ennen vulkanointia ketjut voivat liukua vapaasti toistensa lomitse ja materiaali käyttäytyy kuin viskoelastinen neste. Tällöin sitä on helppo muokata mutta sen huonojen fyysisten ominaisuuksien vuoksi sitä ei voida käyttää kumituotteiden valmistukseen. Vulkanoinnissa muodostuneiden rikkisiltojen ansiosta materiaalin käyttäytyminen muuttuu, se on edelleen viskoelastista, mutta nyt olomuodoltaan kiinteän aineen kaltaista. Vulkanoitua ainetta ei pysty enää muokkaamaan, sillä reaktio on palautumaton ja sen ominaisuudet muuttuvat loppukäyttöä vastaaviksi. Yleisin vulkanointiaine on rikki. Sinkkioksidia ja steaarinihappoa käytetään vulkanoinnin aktivaattoreina. Aktivaattoreiden tehtävä on aktivoida kiihdyttämiä, jotka taas toimivat nopeutuen vulkanoitumista. Lisäksi lisäksi kumiresepti voi sisältää useita muita ainesosia, mutta edellä mainitut muodostavat reseptille hyvän pohjan. (Johnson 2001, s. 83; Ngai ym. 2013, s. 193)

## 3.2 Silika

Noen korvaaminen silikalla on ollut kumiteollisuudelle tärkeä kehitysaskel viimeisinä vuosikymmeninä, minkä seurauksena renkaiden vierintävastusta ja sitä kautta polttoaineen kulutusta on pystytty laskemaan. Hyöty on niin merkittävä, että silikan käyttö kannattaa hankalasta prosessoitavuudesta huolimatta. Silikalla silaanin läsnäollessa on nokeen nähden myös parempi kumisekoitusta lujittava vaikutus. Erityisesti repäisyjujuus ja kulumiskesto parantuvat, lämmönkehitys puolestaan pienenee. Silikan parempi kumisekoitusta lujittava vaikutus mahdollistaa pienemmän täyteaineen määrän käytön ilman negatiivisia vaikutuksia kumin ominaisuuksiin. Pienempi täyteaineen määrän käyttö taas parantaa elastisuutta, koska elastomeerin suhde täyteaineeseen on suurempi. Parempi elastisuus pienentää vierintävastusta. (Dierkes 2005, s. 1, 28)

Silikan sekoittaminen kumiin on haastavaa monilta osin. Pinta-energiansa johdosta silikapartikkelit eivät helposti muodosta täyteaine-polymeeri sidoksia, vaan ne sitoutuvat herkemmin keskenään. Sekoituksen aikana keskinäiset sidokset on rikottava ja partikkelit saatava sitoutumaan kumiin, jotta silikan vahvistava vaikutus tulee esiin (Dierkes 2005, s. 2). Yleisesti silikat sopivat paremmin polaarimpien elastomeerien, kuten nitrilikumin (NBR) tai kloropreenikumin (CR) kuin ei-polaaristen SBR:n tai luonnonkumin vahvistamiseen. Jälkimmäisissä silikaa voidaan kuitenkin käyttää, jos sekoitukseen lisätään polymeeri-täyteaine sidoksia edesauttavaa silaania (Rodgers & Waddel 2013, s. 439). Silaani toimii kytkentäaineena silikapartikkelin ja elastomeerin välillä. Silikapartikkelin kanssa silaani muodostaa silaanisillan ja elastomeerin kanssa rikkisillan (Dierkes 2005, s. 3)

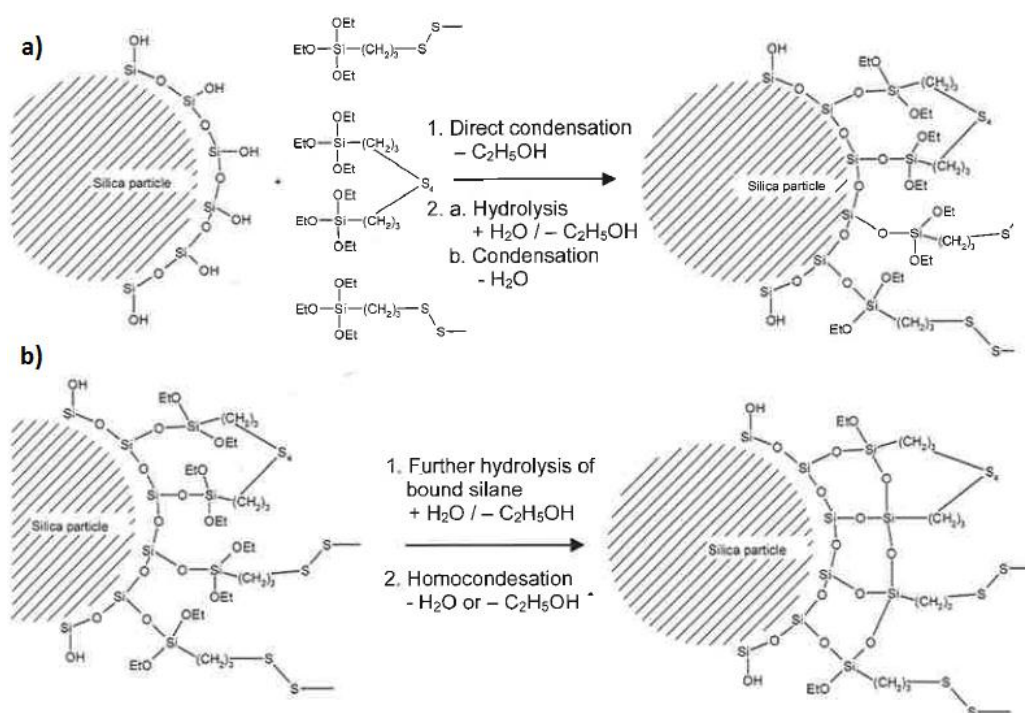
### 3.2.1 Silanoitumisreaktio

Silikan poolisen luonteen vuoksi silikan vuorovaikutus elastomeerin kanssa on heikkoa, mutta se muodostaa helposti vetysidoksia toisten silikapartikkelien kanssa. Silikapartikkelien keskinäiset vuorovaikutukset johtavat vahvaan täyteaineverkostoon, joka taas aiheuttaa kumille suuren Payne efektin. Payne efekti kuvaa kumin kompleksisen leikkausmodulin riippuvuutta venymästä (Dierkes 2005, s. 13). Silikaverkoston johdosta myös silikan kumia lujittava vaikutus on heikko. Silaanin tärkein tehtävä on estää täyteaineen agglomeroitumista ja se tekee sen muodostamalla silikan pinnalle hydrofobisen kerroksen. Ilmiötä kutsutaan hydrofobaatioksi. (Klockman 2013, s. 96)

Silikan vahvistava vaikutus tulee esille vain, kun käytetään kytkentäaineena silaania joka pystyy edesauttaa silikan sitoutumista elastomeeriin. Yleisin silaani on TESPT, di-(3-trietoksisilylpropyyli)tetrasulfidi. TESPT toimii kahteen suuntaan siten, että sen trietoksisilyyli –ryhmä reagoi silikan silanolien kanssa ja tetrasulfidi –ryhmä reagoi elastomeeriketjujen kanssa (Donnet & Custodero, s. 401). Silanoitumisreaktion seurauksena silikapartikkelien ympärille muodostuu hydrofobinen kuori, joka estää filleri-filleri -sidosten muodostumista. Hydrofobinen kuori myös laskee silikan liukoisuuspa-

rametria, joka kuoren muodostumisen jälkeen on lähempänä kumin liukoisuusparametria ja näin ollen materiaalit on helpompi sekoittaa keskenään (Dierkes 2005, s. 31-32).

Hydrofobaatio tapahtuu kahdessa osassa, jotka on esitetty kuvassa 5. Primäärireaktiossa (kuva 5a) silaani reagoi silikan silanoli-ryhmien kanssa ja kiinnittyy täyteaineen pinnalle. Tämä reaktio tapahtuu joko suorana kondensaatioreaktiona, jossa silaanin etoksi-ryhmät reagoivat silikan silanoliryhmien kanssa tai etoksi-ryhmien hydrolyysin ja sitä seuraavana kondensaatioreaktion kautta (Dierkes 2005, s. 32). Primäärireaktiossa vettä tarvitaan vain katalyyttinä, sillä yli 6 % kosteuspitoisuus ei enää nosta reaktionopeutta. Sekundäärireaktiossa jäljelle jääneiden etoksi-ryhmien välille muodostuu happisilloja. Sekundäärireaktiossa tapahtuu ensin hydrolyysireaktio ja veden läsnäolo on välttämätöntä. Sekundäärireaktion nopeus ja tehokkuus kasvavat tiettyyn rajaan asti kosteuspitoisuuden kasvaessa yli 6 %:n (Klockman 2013, s. 100). Hydrofobaation sivutuotteena vapautuu etanolia, joka matalan kiehumispisteensä vuoksi höyrystyy sekoituskoneessa. Sekoituksen aikana on tärkeää huolehtia siitä, että etanoli pääsee pois sekoituskoneesta tai se voi hidastaa silanoitumista (Klockman 2013, s. 101).



**Kuva 5.** Silaanin silanoitumisreaktio silikan kanssa. a) primäärireaktio silaanin ja silikan välillä ja b) silanoitumisen sekundäärireaktio. (Dierkes 2005, s.32)

Silanoitumisreaktion kannalta tärkeitä muuttujia ovat lämpötila ja aika. Matalammassa lämpötilassa hydrofobaatio kestää kauemmin. Lämpötilaa ei saa kuitenkaan nostaa liian korkeaksi, sillä silaanin rikkiketjut jotka näkyvät myös kuvassa 5, pystyvät reagoimaan

elastomeeriketjujen kanssa ilman vulkanointikemikaalien läsnäoloa. Ennenaikainen vulkanoituminen nostaa sekoituksen viskositeettia ja haittaa prosessointia. Silaanille voidaan määrittää lämpötilarajat, jossa se toimii parhaiten, mutta vulkanoituminen ei ehdi alkaa. Riippuen silaanityypistä, rajat ovat välillä 145-165 °C. (Klockman 2013, s. 100-103)

### 3.2.2 Silikan dispersio

Fyysisten ominaisuuksien parantaminen täyteaineiden avulla johtuu jäykän täyteaineen ja elastisen elastomeerin vuorovaikutuksesta. Näiden komponenttien kytkeytyminen toisiinsa johtaa vahvan komponenttirakenteen muodostumiseen. Mahdollisimman suuren vahvistavan vaikutuksen aikaan saamiseksi tulee elastomeerin ja täyteaineen välille muodostua mahdollisimman paljon sidoksia. Mekaanisen sekoituksen aikana tapahtuva täyteainepartikkeleiden koon pientyminen edesauttaa näiden sidosten muodostumista. Partikkeleiden koon pientymistä voidaan myös kutsua dispersioksi. Dispersion parantuaessa elastomeerin ja täyteaineen välinen kosketuksissa oleva pinta-ala lisääntyy. Hyvällä täyteainedispersiolla on havaittu olevan vaikutusta erityisesti renkaiden vierintävastukseen, kulumiskestävyyteen ja pitoon. Täyteainedispersio on siis suuressa roolissa lopputuotteen ominaisuuksien kannalta. (Schuster 2013, s. 174)

Silika voidaan toimittaa pelletteinä, joiden koko on 1-3 mm. Sekoituksen aikana koko pienenee ensin suuriksi agglomeraateiksi, joiden halkaisija on välillä 3-500 µm. Edelleen partikkelien koko pienenee aina 20-1000 nm asti, jolloin niitä kutsutaan täyteaine aggregaateiksi. Dispersio ei teollisuudessa yleensä saavuta optimitasoa, koska useimmissa kumituotteissa täyteaineen määrä on suuri (>60 phr) ja sekoitusajat pidetään tehokkuuden vuoksi lyhyinä. (Schuster 2013, s. 175) Seon ym. (2015) tutkimuksessa kumin funktionalisoinnilla havaittiin olevan erityisen suuri vaikutus täyteainedispersioon kun sekoitusajat olivat lyhyet.

Dispersiivisessä sekoituksessa kumia venyttävä virtaus ja jatkuva taittelu ovat tehokkaampia kuin kumia leikkaava virtaus. Dispersion kannalta parempi vaihtoehto on pureutuvatoimiset roottorit, jotka takaava sivuavatoimisiin verrattuna korkeamman leikkauksen ja venytyksen. Oikeanlaisen sekoituksen lisäksi dispersioon vaikuttavat prosessiparametrit kuten sekoitusaika, roottorinopeus, täyttöaste, männän paine, mutta myös käytetyn polymeerin ja silikan laatu. Prosessiparametrejä ja niiden vaikutusta myös dispersioon on käyty läpi kappaleessa 2.4. Silikassa dispersioon vaikuttavia tekijöitä ovat partikkelikoko ja rakenne, sekä pintaenergia. (Schuster 2013, s. 178)

### 3.2.3 Täyteaineen laadun vaikutus dispersioon

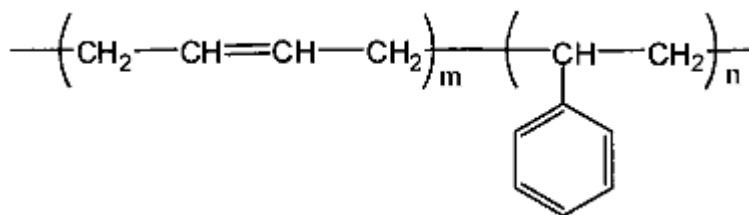
Täyteaine-aggregaatit koostuvat primääripartikkeleista, joiden koko vaikuttaa aggregaattien kokoon ja sitä kautta siihen, kuinka pieniksi aggregaatit on mahdollista sekoituksessa pilkkoa. Aggregaattien kokoa voidaan arvioida pinnalle adsorboituneiden kaa-

sumolekyylien määrästä. Aggregaattien koko on kääntäen verrannollinen adsorptoituneiden molekyylien määrään. (Schuster 2013, s. 186)

Kuten on jo todettu, silika-agglomeraattien kokoa pyritään pienentämään dispersiivisellä sekoittamisella. Täyteaine-aggregaattien rakenne vaikuttaa siihen, kuinka helppoa agglomeraattien pilkkominen on. Jos täyteaine aggregaattien rakenne on haaroittunut, niiden muodostamat agglomeraatit ovat huokoisia. Säännöllisen muotoiset aggregaatit voivat muodostaa huomattavasti tiiviimmin pakkautuneita agglomeraatteja, joilla on myös suuremmat aggregaattien väliset koheesiovoimat. Suuremmat aggregaattien väliset koheesiovoimat vaativat hajotakseen enemmän energiaa, joten säännöllisen muotoiset aggregaatit dispergoituvat vaikeammin kuin huokoiset. Täyteaineen rakennetta voidaan mitata täyteaineen adsorptioiman nestemäärän mukaan. Mitä huokoisempi agglomeraatti, eli mitä monimutkaisempi sen rakenne on, sitä enemmän se adsorptoi nestettä suuremman pinta-alan vuoksi. (Schuster 2013, s. 186)

### 3.3 S-SBR

SBR eli styreenibutadieenikumi, on styreenin ja butadieenin kopolymeeri. Kuvassa 6 on vasemmalla butadieeni-monomeeri ja oikealla styreeni-monomeeri. Butadieenin sisältämän kaksoissidoksen ansiosta, se voi esiintyä joko *cis*-1,4, *trans*-1,4 tai vinyyli-1,2-muodossa (Barlow 1993, s. 29). Se oli ensimmäinen teollisesti tuotettu synteettinen elastomeeri (Chemical Weekly 2009) ja on edullisuutensa vuoksi nykyään myös yleisin teollisuuden käyttämä elastomeeri (Dick & Rader 2014, s. 45). SBR on suosittu rengasteollisuudessa hyvän elastisuuden, pienemmän lämmönkehityksen ja hyvän kulumiskestonsa vuoksi (Rinker & Limper 2013, s. 80). Lisäksi SBR:n kanssa voidaan käyttää paljon täyteaineita (Chemical Weekly 2009).



**Kuva 6.** Styreeni-butadieenin rakenne (Hirasawa 2010).

SBR:a voidaan valmistaa emulsiopolymeroinnilla tai liuospolymeroinnilla. Emulsiopolymeroidusta käytetään lyhennettä E-SBR ja liuospolymeroidusta S-SBR. Emulsiopolymeroinnilla pystytään tuottamaan vain rajallinen määrä eri laatuja kun taas liuospolymeroinnissa elastomeeriketjun rakenteeseen pystytään vaikuttamaan enemmän. Kumin lasisiirtymälämpötilaan voidaan esimerkiksi vaikuttaa butadieenin 1,4- ja 1,2-isomeerien suhteella. Liuospolymeroinnin joustavuus on mahdollistanut eri tarkoituk-

siin räätälöityjen SBR kumien valmistuksen, joilla saavutetaan entistä paremmat ominaisuudet renkaalle. (Chemical Weekly 2009)

### 3.3.1 S-SBR:n valmistus

S-SBR:a voidaan valmistaa jatkuvana- tai panosprosessina. Perusteet prosesseissa ovat kuitenkin samat, vaikka eri valmistajat ovatkin patentoineet omia valmistusmenetelmiään. S-SBR valmistetaan anionisella polymeroinnilla, jonka katalyyttinä toimii yleensä alkyyli-litium- tai jokin muu anioninen yhdiste. Styreenin polymerointinopeus litium-pohjaisen katalyytin kanssa on huomattavasti butadieenia nopeampi. Kun aineet sekoitetaan keskenään, niin butadieenin nopeus muuttuukin suuremmaksi. (Chemical Weekly 2009) Styreenin satunnaisuus kopolymeerin rakenteessa on tärkeää, sillä styreeniblokeilla on negatiivisia vaikutuksia kulumiskestävyyteen ja vierintävastukseen (Polimeri Europa 2009). Cis- ja vinyyli-isomeerien määrään, sekä ketjun rakenteeseen voidaan vaikuttaa polymerointiolosuhteilla, katalyyteillä ja kemikaaleilla jotka kasvattavat satunnaisuutta (Chemical Weekly 2009).

Valmistusprosessi käynnistyy monomeerien puhdistamisella, jonka jälkeen ne polymeroidaan. Polymerointi tapahtuu inertissä alifaattisessa tai aromaattisessa liuottimessa (Chemical Weekly 2009). Polymeroinnin aikana lämpötilaa säädelään reaktiosäiliössä. Oikein valittu randomizing agent mahdollistaa styreenin satunnaisuuden ja halutun vinyylipitoisuuden. Polymeroinnin aikana lähes kaikki monomeerit reagoivat. Polymeroinnin terminaatiovaiheessa lisättävällä terminaatiotekijällä voidaan ketjun kasvaminen pysäyttää tai haaroittaa, riippuen halutuista ominaisuuksista. Polymeroinnin jälkeen jäljelle jääneet monomeerit haihdutetaan ja kierrätetään uudestaan prosessiin. Konsentroitunut polymeeri sekoitetaan sekoitussäiliössä, jonka jälkeen siitä poistetaan liuotin höyrytislauksella. Dispersioainetta lisätään kumimurun koon kontrolloimiseksi. Kumimuru joka on vielä lietteen muodossa, kuivataan, jonka jälkeen se ekstrudoidaan ja leikataan paaleiksi (Polimeri Europa 2009).

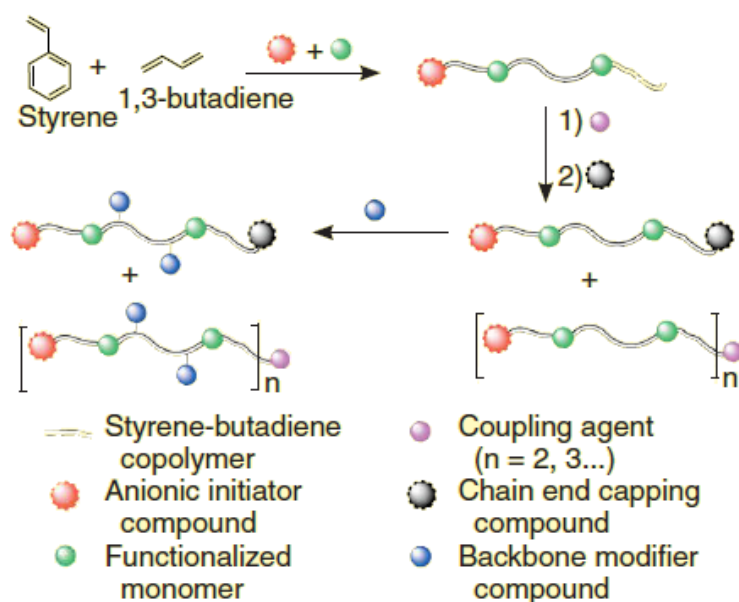
### 3.3.2 Funktionalisoitu S-SBR

Silikan käytöllä renkaiden kumisekoituksissa saavutetaan pienempi vierintävastus ja pystytään säilyttämään hyvä pito määrällä ja jäisellä tiellä verrattaessa nokisekoituksiin. Huonomman täyteaine-polymeeri vuorovaikutuksen vuoksi silikan sitominen polymeeriin on nokea hankalampaa. Jos silikan ja kumin sitominen toisiinsa ei ole riittävää, myös silikan lujittava vaikutus menetetään ja ongelmana on erityisesti vetolujuuden ja kulumiskestävyuden heikentyminen. Silaanin lisäksi täyteaine-polymeeri vuorovaikutusta voidaan parantaa vaikuttamalla polymeerin rakenteeseen. S-SBR:n rakennetta voidaan muokata muuttamalla styreenin määrää tai butadieenin isomeerien suhteita, mutta näin ei ole saavutettu merkittäviä hyötyjä kumin ominaisuuksissa. Lisäämällä polymeeriketjuun funktionaalisia ryhmiä S-SBR:n muokkaus on viety yhä pidemmälle ja näin

myös silikasekoitusten ominaisuuksia on pystytty huomattavasti parantamaan parantuneen täyteaine-polymeeri vuorovaikutuksen seurauksena. (Thiele 2007)

Polymeeriketjun sitoutumattomien päiden on havaittu merkittävästi kasvattavan dynaamisessa testauksessa esiintyvää hystereesiä, joka nostaa vierintävastusta. Lisäämällä ketjun päihin funktionaalisia ryhmiä, joilla on korkea affiniteetti silikapartikkeleiden kanssa, ketjun päät voidaan sitoa täyteainepartikkeleihin. Pienempi vapaiden ketjun päiden määrä on johtanut pienempään renkaiden vierintävastukseen, mutta funktionalisoitujen S-SBR laatujen on todettu myös parantavan vetolujuutta ja kulumiskestävyyttä, vaikuttamatta negatiivisesti märkäpitoon. (Thiele 2007)

Ketjun päiden lisäksi myös ketjun keskelle voidaan lisätä funktionaalisia ryhmiä. Erilaisia funktionalisointi tapoja on esitetty kuvassa 7. Ketjun päiden funktionalisointi voidaan suorittaa polymeroinnin aikana käyttäen anionisia poolisia ryhmiä sisältävää polymeroinnin käynnistäjää. Ketjun pään kanssa reagoiva yhdiste voidaan lisätä myös erillisenä vaiheena polymeroinnin jälkeen. Molempia tapoja voidaan käyttää saman polymeerin kanssa, jolloin kyseessä on moni-funktionaalinen S-SBR. Polymeerin rungon funktionalisointi onnistuu myös polymeroinnin aikana tai sen jälkeen. Polymeroinnin aikana tapahtuvassa funktionalisoinnissa polymerointireaktioon lisätään styreenin ja butadieenin lisäksi poolisuutta sisältävää kolmatta monomeeria. Kolmannen monomeerin odotetaan jakautuvan satunnaisesti osaksi polymeeriketjua. Polymeroinnin jälkeen tapahtuvassa funktionalisoinnissa reagoiva yhdiste avaa polymeeriketjussa olevan kaksoissidoksen ja kiinnittyy ketjuun muodostaen siihen uuden haaran. (Döring et al. 2015)



**Kuva 7.** Eri tapoja elastomeeriketjun funktionalisointiin (Döring et al. 2015).



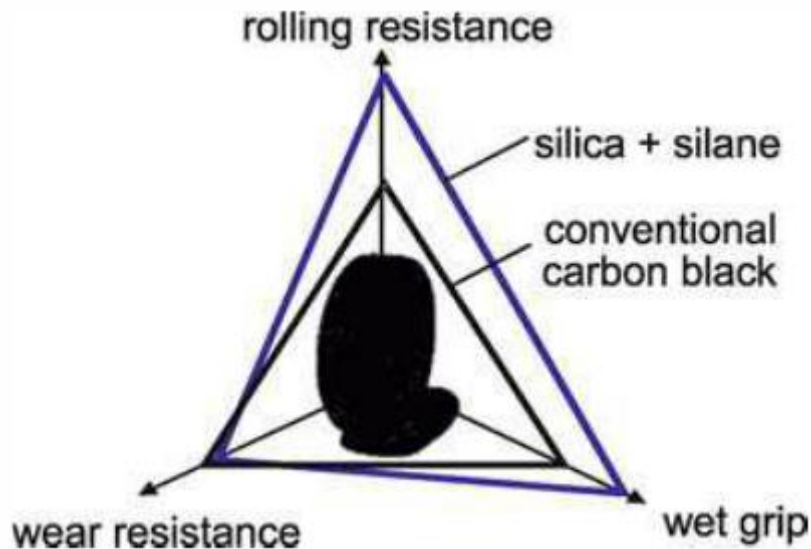
## 4. KUMIN FUNKTIONALISOINNIN TAUSTAA

Maailman energiankulutuksen kasvaessa vähemmän ympäristölle haitallisten energian tuotantokeinojen kehitys on tärkeää. Vaihtoehtoiset energianlähteet eivät pysty vielä syrjäyttämään fossiilisia polttoaineita, kuten öljyä, joten kasvihuonepäästöjen vähentämiseksi täytyy keksiä keinoja säästää energiaa ja vähentää kulutusta. Autot aiheuttavat suuren osan kasvihuonepäästöistä. Vuodesta 1990 vuoteen 2011 kuljetuksesta aiheutuneet CO<sub>2</sub> päästöt kasvoivat maailmanlaajuisesti 57 % ja vastaavat 16 % kaikista CO<sub>2</sub> päästöistä. Autojen päästöjä ja niiden kehitystä pyritään nyt lakisääteisesti rajoittamaan. Lakien lisäksi käyttöön otetut rengastarrat, joissa kuluttajalle kerrotaan renkaan vierintävastuksesta, märkäpidosta ja rengasmelusta, lisäävät kuluttajan tietoutta renkaan ekonomisuudesta ja ekologisuudesta. Edellä mainitut tekijät ovat olleet kiihdyttämässä rengasvalmistajien tarvetta luoda mahdollisimman alhaisen vierintävastuksen omaavia turvallisia renkaita. (Döring et al. 2015)

Auton kuluttaman bensiinin energiasta lopulta vain n. 12–20 % siirtyy mekaaniseksi energiaksi ja pyörittää renkaita. Tuon osan kuluttajia ovat ilmanvastus, jarruttaminen ja vierintävastus, jonka osuus on noin kolmannes. Vierintävastuksen vähentäminen aiheuttaa kuitenkin suuremmat säästöt, sillä vierintävastuksen pienentyessä myös mekaanisen energian tarve pienenee eli polttoainetta kuluu jo lähtökohtaisesti vähemmän jolloin sitä matkalla renkasiin hukataan vähemmän. Suurimmalle osalle henkilöautoista 10 % pienempi vierintävastus johtaisi n. 1–2 % säästöön polttoaineessa (Transportation Research Board 2006, s. 41). LaClairin (2006) mukaan 10 % pienempi vierintävastus säästäisi keskimääräiseltä autolta n. 1,3 l/1000 km bensiiniä. Edellä mainittu muutos aiheuttaisi Yhdysvalloissa noin 6 biljoonan litran vuosittaisen säästön polttoaineessa. Kumin funktionalisoinnilla ja sen kehittämällä on pystytty vähentämään renkaan vierintävastusta merkittävästi (Thiele 2007).

### 4.1 Renkaan ominaisuuksista yleisesti

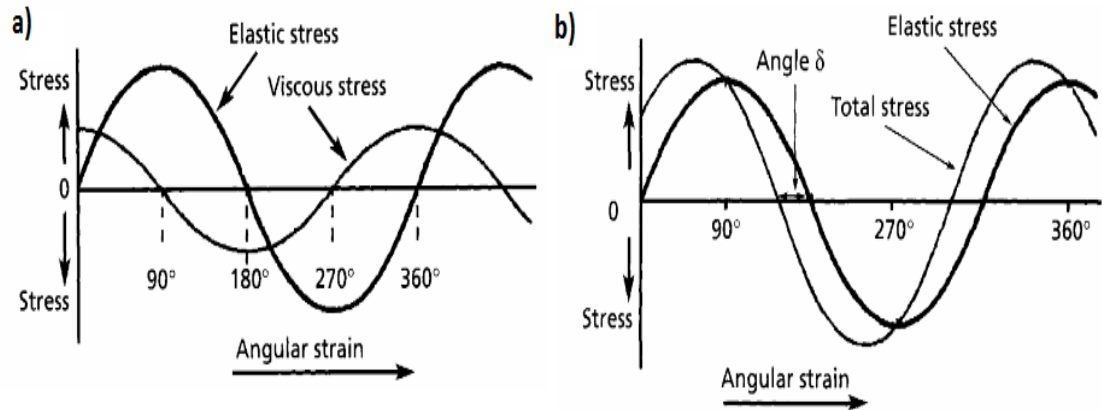
Renkaan tärkeimpiä ominaisuuksia kuvaamaan käytetään yleisesti ns. ”magic triangle”, joka on esitetty kuvassa 8. Kuvasta 8 nähdään myös, mitä etuja silikan käytöllä saavutettiin nokeen verrattuna. Huomattavan vierintävastuksen parannuksen vuoksi silikan käyttöä renkaissa kutsutaankin *green tyre*-teknologiaksi.



**Kuva 8.** Renkaan tärkeimpiä ominaisuuksia kuvaava ns. magic triangle (Klockman, 2013)

Renkaan ominaisuuksia kulumiskestävyyden, vierintävastuksen ja märkäpidon suhteen arvioidaan sen pintasekoituksen dynaamis-mekaanisen käyttäytymisen perusteella. Dynaamis-mekaanisiin ominaisuuksiin vaikuttaa kumin viskoelastisuus. Viskoelastiselle materiaalille ominaista on, että muodonmuutoksen yhteydessä osa energiasta varastoituu elastisesti ja osa muuttuu lämmöksi. Tätä kutsutaan myös hystereesi häviöksi. (Mihara 2009, s. 6)

Dynaamista rasitusta kuvataan sinikäyrällä, jonka y-akselilla on jännitys. Viskoelastinen materiaali voidaan jakaa elastiseen ja viskoosiin komponenttiin. Muodonmuutoksen ollessa suurimmillaan, elastisen komponentin jännitys on myös suurimmillaan, mikä nähdään kuvasta 9. Viskoosin komponentin jännitys muodonmuutoksen amplitudissa on sen sijaan 0, koska muodonmuutoksen vaihtaessa suuntaa sen nopeus on 0. Elastisen ja viskoosin komponentin jännityksillä dynaamisessa rasituksessa on siis 90° vaihe-ero. Yhdistettäessä elastisen ja viskoosin osan jännityskäyrät saadaan kokonaisjännityksen käyrä. Verrattaessa kokonaisjännityksen sinikäyrää muodonmuutoksen sinikäyrään, havaitaan jälleen vaihe-ero. Nyt vaihe-ero johtuu siitä, että kokonaisjännityksen viskoosilla komponentilla on muodonmuutokseen nähden viive, vaikka elastinen komponentti onkin samassa vaiheessa. Tämän vaihe-eron symboli on  $\delta$  (kuva 9). (Ciesielski 1999, s. 130)



**Kuva 9.** Dynaamisessa rasituksessa viskoelastisella materiaalilla havaittava a) viskoosin ja elastisen jännityksen vaihe-ero b) kokonaisjännityksen ja elastisen jännityksen vaihe-ero ja niiden välinen vaihekulma  $\delta$  (Ciesielski, 1999)

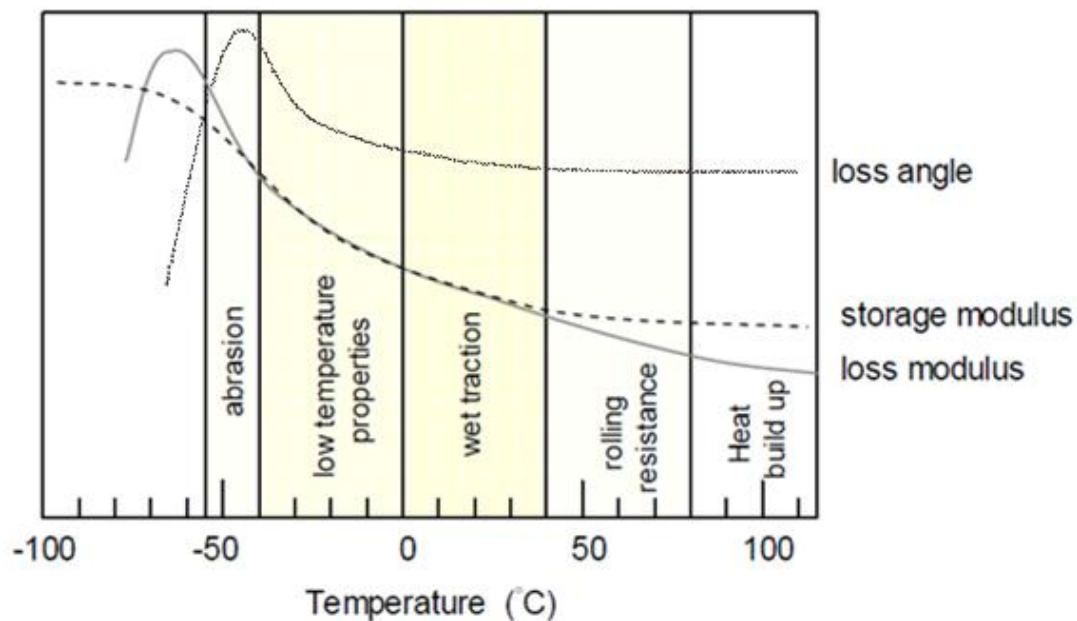
$\delta$ :n suuruus riippuu elastisen ja viskoosin komponentin suhteesta. Elastista komponenttia kuvaa varastomoduuli  $G'$  ja viskoosia komponenttia kuvaa häviömoduuli  $G''$ . Häviömoduulin ja varastomoduulin suhde on  $\tan \delta$ , joka on esitetty kaavassa 1 (Ciesielski 1999, s. 130).  $\tan \delta$ :sta käytetään nimitystä häviötangentti, häviökulma tai vaihekulma (Mihara 2009, s. 8), tai hystereesin häviöindeksi (Thiele 2007)

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (1)$$

$\tan \delta$ :n arvon avulla ennustetaan kumisekoituksen toimintaa renkaan tärkeimpien ominaisuuksien, kuten vierintävastuksen, märkäpidon ja kulumiskestävyys suhteen. Molempien moduulien suuruuteen vaikuttaa ketjujen liikkuvuus, joka muuttuu sekä lämpötilan, että taajuuden funktiona. Korkeassa lämpötilassa ketjujen liike on helppoa, joka vastaa pienellä taajuudella tehtyä dynaamista testiä, jossa ketjut pysyvät hyvin muodonmuutoksen tahdissa ilman energiahäviötä. Lähestyttäessä lasisiirtymälämpötilaa, ketjujen liike hankaloituu ja ne jäykistyvät suhteessa muodonmuutokseen. Siirtymäalueella energiahäviö on suurta, jolloin myös häviömoduulissa havaitaan maksimi. Käytös noudattaa samaa kaavaa taajuuden kasvaessa, sillä korkealla taajuudella ketjut jäykistyvät koska eivät pysty enää liikkumaan muodonmuutoksen tahdissa. Lasisiirtymälämpötilan alapuolella ketjujen liike on hyvin rajoittunutta, moduuli on korkea ja energiahäviö on suurta. (Mihara 2009, s. 8)

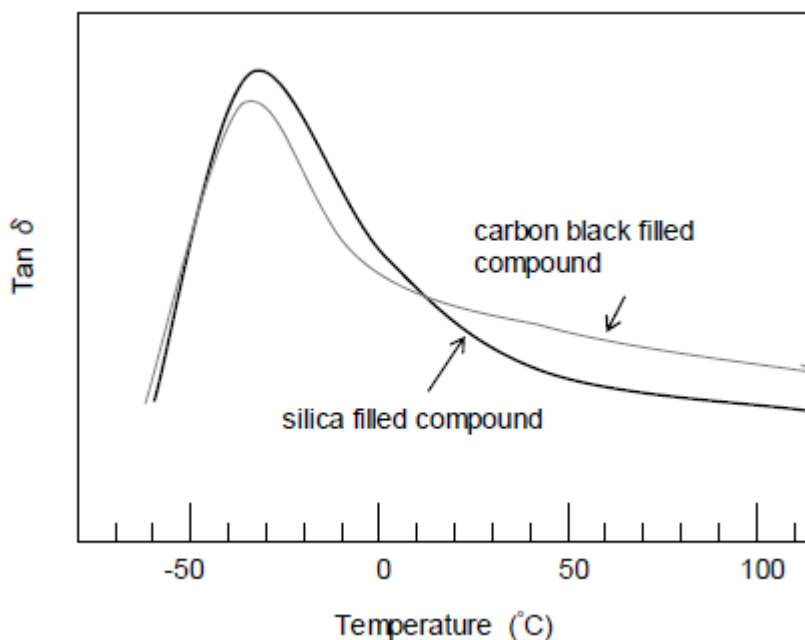
Taajuuden ja lämpötilan riippuvuudesta johtuen dynaamisen testin tulokset saadaan siirrettyä eri lämpötiloihin Williams-Landel-Ferry -yhtälöä hyödyntäen (Thiele 2007). Kuvassa 10 on esitetty moduulien ja  $\tan \delta$ :n käytös lämpötilan funktiona ja siitä myös nähdään, mitä lämpötilarajoja käytetään eri ominaisuuksien arviointiin. Hyvän märkäpidon kannalta  $\tan \delta$ :n arvon tulisi olla mahdollisimman suuri 0 °C ympäristössä. Pienen vierintävastuksen saavuttamiseksi  $\tan \delta$ :n arvon sen sijaan tulisi olla mahdollisimman pieni noin 60 °C:ssa. Kumisekoituksen lasisiirtymälämpötilan katsotaan yleisesti vaikut-

tavan kulumiskestävyyteen. Lasisiirtymälämpötilan lähettyvillä  $\tan \delta$ :n arvo saavuttaa maksimin ja varastomoduuli lähtee laskuun. (Mihara 2009, s. 9)



**Kuva 10.** Varasto- ja häviömoduulin, sekä  $\tan \delta$ :n lämpötilasta riippuva käyttäytyminen. (Mihara 2009, s. 9)

Täyteaineilla, erityisesti täyteaine-kumi vuorovaikutuksella on suuri vaikutus kumin dynaamisiin ominaisuuksiin ja siten myös  $\tan \delta$ :n arvoihin. Kuvasta 11 nähdään kuinka silikan  $\tan \delta$ :n arvo on 0 °C:ssa suurempi kuin noella, johtaen parempaan märkäpitoon. 60 °C:een tuntumassa  $\tan \delta$ :n arvo silikalla on taas selvästi pienempi, joten sillä saavutetaan pienempi vierintävastus (Mihara, 2009, s. 9). Kuvan 8 kolmion laajentaminen perustuu siis hyvin pitkälti kumin  $\tan \delta$  arvon muutokseen. Kumin funktionalisointi on keino, jolla pyritään laajentamaan kolmiota erityisesti vierintävastuksen osalta (Thiele 2007).



**Kuva 11.** Silika- ja nokisekoituksen  $\tan \delta$ :n lämpötilariippuvuuden vertailu. (Mihara 2009, s. 10)

## 4.2 Hystereesi

Vierintävastusta voidaan vähentää vähentämällä hystereesi-häviötä, joka renkaalla esiinny ajon aikana (Thiele 2007). Hystereesillä tarkoitetaan muodonmuutoksen aikana hävinnyttä energiaa ja sen suuruutta kuvaa  $\tan \delta$ . Hystereesin johdosta kumin lämpötila nousee (Day 2009, s.157). Hystereesin aiheuttajia ovat vulkanoidun kumin vapaat tai sitoutumattomat ketjun päät (Döring et al. 2015), täyteaineverkoston hajoaminen ja uudelleen muodostuminen (Maghami et al., 2013).

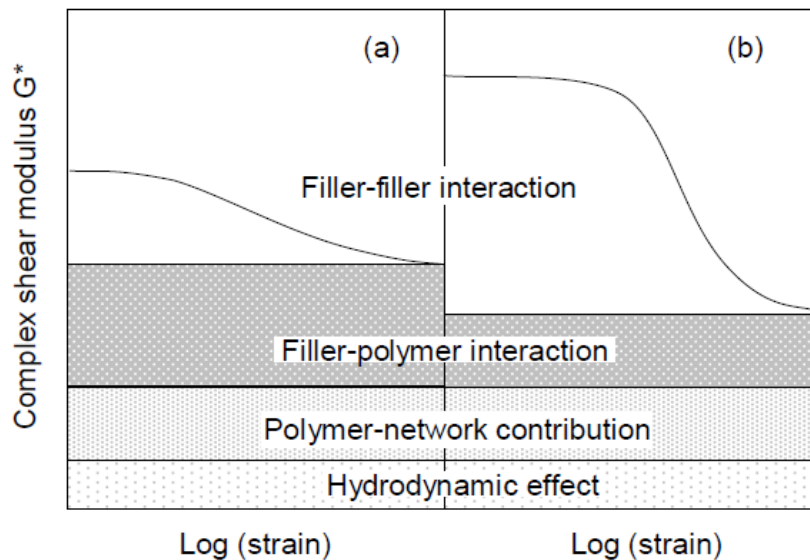
Sitoutumattomat ketjun päät ovat kumimatriisissa haitallisia, koska ne eivät paranna elastisuutta, vaan aiheuttavat satunnaisella liikkeellään vain lämpöä kehittävää sisäistä kitkaa. Hystereesiä pystytään vähentämään lisäämällä ketjun päähän funktionaalinen ryhmä, joka kiinnittyy silikahiukkasiin joko fyysisesti tai kemiallisesti. (Liu et al. 2014)

Toinen hystereesin aiheuttaja on täyteaineverkosto, jonka rikkoutuminen ja uudelleen muodostuminen on syynä energiahukkaan. Kumin funktionalisoinnilla täyteaineen dispersiota pystytään parantamaan, koska polymeeriin liitetyt pooliset ryhmät lisäävät täyteaineen ja polymeerin välistä vuorovaikutusta. Dispersion parantuminen ja parempi täyteaineen ja polymeerin välinen vuorovaikutus heikentävät täyteaineverkostoa ja siten vähentävät hystereesiä. (Maghami et al. 2013)

### 4.2.1 Payne efekti

Vierintävastuksen on todettu vähentyvän täyteainedispersion parantuessa. Paremmalla dispersiolla täyteaineverkko on heikompi. Täyteaineverkoston vahvuutta mitataan Payne efektilä, joka kuvaa varastomodulin riippuvuutta venymästä (Maghami et al. 2013). Kuvassa 12 Payne efekti on esitettyä kompleksin leikkausmodulin suhteen. Täyteaineverkoston muodostuminen johtuu täyteainepartikkelien välisestä affiniteetistä, joka silikalla on nokeen verrattuna huomattavasti suurempi. Silikapartikkelien välisen vetovoiman vuoksi Payne efekti on silikaa käytettäessä suurempi kuin noella, kuten nähdään kuvasta 12 (Dierkes 2005, s. 10)

Kuvassa 12 on esitetty myös muut kumin kompleksiseen leikkausmoduliin vaikuttavat tekijät. Hydrodynaaminen vaikutus, polymeeriverkko ja täyteaine-polymeeri vuorovaikutus ovat kaikki venymästä riippumattomia. Hydrodynaaminen vaikutus aiheutuu täyteaineen lisäämisestä viskoosiin nesteeseen. Polymeerimatriisissa se näkyy modulin kasvamisena. Vulkanisoinnissa muodostuvan polymeeriverkon vaikutus moduliin on venymästä riippumaton ja riippuu elastisesti aktiivisten ketjujen määrästä ja lämpötilasta. Täyteaine-polymeeri vuorovaikutus johtuu täyteaineaggregaattien rakenteen sisään jäävästä kumista. Täyteaineaggregaattien rakoihin jäävä kumi (occluded rubber) ei vaikuta matriisin elastiseen käyttäytymiseen, vaan toimii täyteainepartikkelin tavoin ja siksi se nostaa moduulia. (Dierkes 2005, s. 12)



**Kuva 12.** Payne efekti kuvattuna noelle (a) ja silikalle (b) (Mihara 2007, s.11).

Payne efektin todetaan yleisesti johtuvan täyteaineverkoston hajoamisesta venymän kasvaessa. Täyteaineverkostolla tarkoitetaan täyteaineaggregaatteja, jotka ovat kiinni toisissaan polymeeriketjujen välityksellä. Lähtötilanteessa ja venymän pysyessä riittä-

vän pienenä, polymeeriketjut ovat adsorboituneet täyteaineen pinnalle. Pienillä venymillä muodonmuutosenergia varastoituu venyneisiin polymeeriketjuihin ja palautuu täysin. Moduulin lähtiessä laskuun (kuva 12) venymä on riittävän suuri irrottamaan polymeeriketjun adsorptoituneita osia, jolloin matriisi pystyy venymään. Polymeeriketjujen irro-  
tessa osa niihin sitoutuneesta elastisesta energiasta häviää mekaanisen ketjun liikkeen, joka aiheuttaa nousua häviömoduulissa. Varastomoduu-  
li sen sijaan laskee, koska se on kääntäen riippuvainen ketjujen pituudesta. Dynaamisessa rasituksessa tapahtuu adsorptiota-desorptio syklejä, joiden aikana irronneet kohdat ketjusta pyrkivät adsorpti-  
tumaan takaisin alkuperäiseen sijaintiinsa. Kuvaillun mekanismin perusteella aggregaat-  
tien välinen etäisyys vaikuttaa suoraan varastomoduliin. (Donnet & Custodero 2013, s. 407-410)

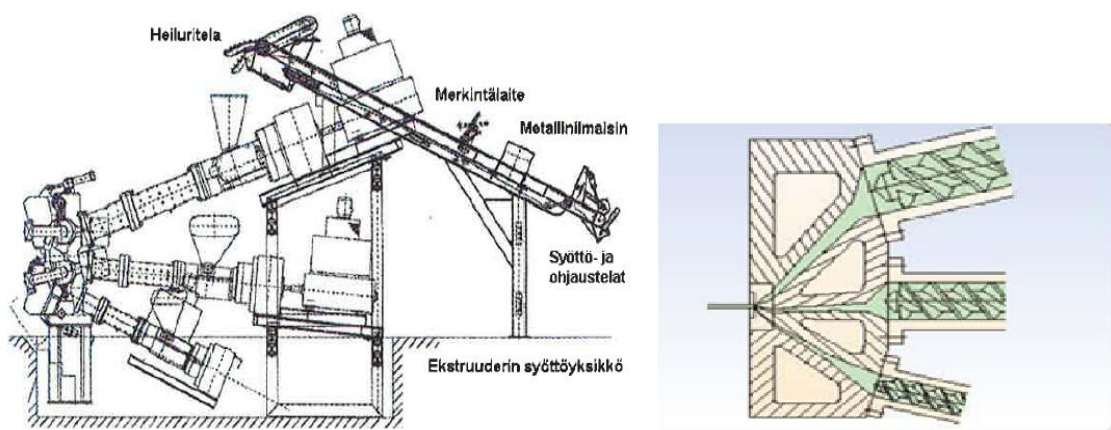
### 4.3 Funktionaalisten kumien toimintaan vaikuttavia tekijöitä

Funktionalisointi ei automaattisesti tee kumista parempaa, vaan pitää löytää sopivat ryhmät, jotta ne parantavat täyteaineen ja polymeerin vuorovaikutusta. Tutkimuksissa on esimerkiksi havaittu, että S-SBR:ään funktionalisoidut alkoksi- ja amino-ryhmät vä-  
hentävät hystereesiä, mutta alkoksi-ryhmillä funktionalisoitu kumi oli soveltuvampaa  
renkaan pinnan raaka-aineeksi (Seo ym. 2015). Paremmat ominaisuudet renkaalle tuot-  
tavia kumilaatuja pyritään kehittämään koko ajan ja S-SBR:n kohdalla se tarkoittaa  
funktionalisoinnin kehitystä. Kuten Thielen (2007) tutkimuksesta selviää, kumin toi-  
mintaa renkaassa voidaan selvästi parantaa löytämällä funktionalisointiin entistä sovel-  
tuvammat ryhmät.

Seon ym. (2015) tutkimuksessa havaitaan funktionalisoinnin määrällä olevan selvä  
merkitys kumin ominaisuuksiin, koska funktionalisoinnin lisääntyessä silikan dispersio  
paranee. Erityisen suuri vaikutus funktionalisoinnin määrällä havaitaan kun sekoitusaika  
on lyhyt. Funktionalisoinnin määrän merkitystä tukee myös Döringin et al.,(2015) artik-  
keli, jossa kaupallista funktionalisoitua polymeeriä pystytään parantamaan useita eri  
funktionalisointimenetelmiä käyttäen. Artikkelissa keskitytään erityisesti ketjun rungon  
funktionalisointiin, koska se ei ole yhtä rajoittunutta kuin ketjun päiden funktionalisoin-  
ti.

## 5. RENKAAN KULUTUSPINNAN VALMISTUS

Sekoitusosastolla valmistetut kumisekoitukset käytetään raaka-aineina renkaan komponenttien valmistukseen, joista rengas lopulta rakennetaan ja paistetaan. Renkaan kulutuspinna valmistetaan pintalinjalla, jossa pintaprofiileja erikokoisiin renkaisiin tuotetaan ekstruusiolla. Pintaprofiili koostu yleensä kahdesta neljään eri kumisekoituksesta. Jos kumisekoituksia on käytössä kolme, niin pintaan tulevaa kumia kutsutaan nimellä *cap*, pohjalle tuleva kumi on *base* ja sivuille tuleva kumi on *wing*. Pintaprofiili valmistetaan monikomponenttiyksiköllä, jossa ekstruuderit on sijoitettu toistensa päälle, kuten kuvassa 13. (Hahtola 2006)



**Kuva 13.** Renkaan kulutuspinnan valmistuksessa käytetyn monikomponenttiyksikön pääosa. (Hahtola 2006, Kayton Industries 2015)

Kulutus pintaa valmistettaessa raaka-aine syötetään jatkuvana nauhana ekstruuderin syöttösuppiloon. Syöttönopeus on sopeutettava ekstruuderin tuottoon. Liian nopea kumin syöttö voi johtaa syötön tukkeutumiseen ja koko linjan pysähtymiseen. Liian hidas syöttö voi puolestaan kasvattaa vaihtelua prosessissa. Kuvan 13 mukaisella syöttölaitteistolla sekoitusnauha ohjataan ekstruuderiin, joka puristaa sen haluttuun muotoon profiiliraudan läpi. Suuttimen jälkeen vetotela vetää profiilin kutistuslinjalle, jossa siihen tehdään tarvittavat tyypimerkinnot. Ekstruuderista tullessaan profiili on kuumaa ja se jäähdytetään jäähdytyslinjalla. Ennen jäähdytyslinjaa profiili punnitaan jatkuvassa mitauksessa ja sen profiili mitataan. Jäähdytyksen jälkeen on toinen punnitus, joka kertoo onko profiili tarpeeksi lähellä sille asetettua tavoitepainoa. Valmis pinta kelataan kela-aseamalla vaunuihin, joissa se kuljetetaan kokoonpanoon. (Hahtola 2006)

Ekstruusioruuvien tehtäviin kuuluu kuljettaa materiaalia eteenpäin sylinterissä, sekä muodostaa tarpeeksi painetta, jotta materiaali saadaan puristettua suolakkeen läpi haluttuun muotoon. Kulutuspinnan valmistuksessa raaka-aine syötetään ruuviin kylmänä,



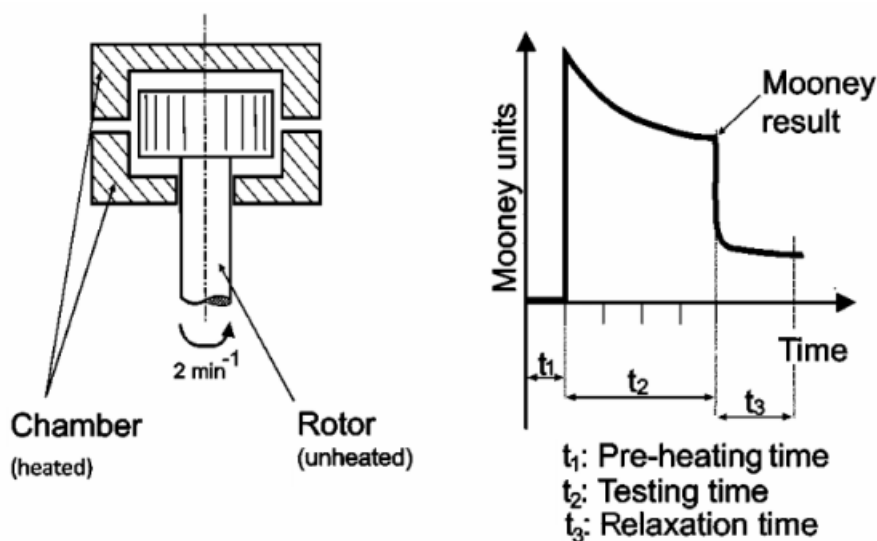
joten ruuvien tehtäviin kuuluu myös materiaalin plastisointi. Plastisointi nostaa lämpötilaa ja lämpötilan nousu on yleisin ekstruuderin tuotantoa rajoittava tekijä. Yleisesti kuminsekoituksen kanssa lämpötilaa ei saa päästää liian korkeaksi ennen aikaisen vulkanoitumisen välttämiseksi, mutta silikasekoitusten kanssa liian korkea lämpötila saattaa aiheuttaa pinnan ns. kiehumista. (Johnson 2001, s. 93-95)

Silikan kytkentäaineena yleisesti käytetty TESPT-silaani vaatii erityisen tarkat olosuhteet reagoidakseen silikan kanssa. Tyypilliset rajoitteet sekoittamisessa johtavat siihen, että osa trietoksisilyyli-ryhmistä jää reagoimatta ja aiheuttavat viskositeetin nousua. Silaanin reagoidessa sivutuotteena vapautuu alkoholia, joka puolestaan aiheuttaa kumin huokoisuutta tai sen vapautuminen voidaan pintalinjalla havaita ”kiehumisena”. Kiehumisen välttämiseksi ekstruusionopeuksia joudutaan laskemaan ja tuottavuus kärsii (Okel 2010). Etanolin muodostumisen välttämiseksi lämpötila suositellaan pidettäväksi alle 115 °C (Limper & Schramm 2001).

## 6. MITTAUSMENETELMÄT

### 6.1 Mooney-viskometri

Mooney viskometri on kumiteollisuuden yleisin mittalaite. Mooney viskositeetin määrittämiseen on olemassa standardit ASTM D1646, ISO 289 (Johnson 2001, s. 68) ja DIN 53525 (Ryzko 2012, s. 145). Mittalaite koostuu roottorista ja lämmitettävästä kammios-  
ta, mitkä on esitetty kuvassa 14. Mittaustilanteessa näyte täyttää kammion ja pyörivän kiekon vaatima vääntö mitataan Mooney-yksikössä. Kiekon nopeus on 2 rpm. (Ryzko 2012, s.145) Roottorikokoja on kaksi, joista suuremman halkasija on 38,10 mm ja pienemmän 30,48 mm, paksuuden molemmilla ollessa 5,54 mm. Pienempää roottoria käytetään kun näytteen viskositeetti on liian suuri mittalaitteelle (yleensä yli 200ML) (Matador Rubber 2007, s.69).



**Kuva 14.** Mooney-viskometrin rakenne ja testin eteneminen ajan funktiona (Ryzko 2012, s.146)

Mooney viskositeetti annetaan Mooney-yksikössä, joka voi olla esimerkiksi 30ML(1+4) 100 °. Merkintä tarkoittaa, että viskositeetti oli 30 Mooney-yksikköä, loput merkit kuvaavat testin suoritustapaa. L tarkoittaa, että käytössä oli kahdesta standardiroottorista suurempi (L-large ja S-small). 1+4 puolestaan tarkoittaa, että 1 minuutin kuluttua mittauksen aloituksesta roottori alkaa pyöriä ja 4 tarkoittaa roottorin pyörimisaikaa, jolloin tulos luetaan lämpötilan ollessa 100 °C. Mooney-testiä havainnollistaa kuvan 14 oikean puolen käyrä, josta on nähtävissä em. toimenpiteet. (Matador Rubber 2007, s.69)

Mooney-tuloksissa pitää huomioida, että testin tulos on riippuvainen suorittajan tekniikasta. Mooney-testin leikkausnopeus (1,5 1/s suurella roottorilla) on selvästi prosessoinnin leikkausnopeutta alhaisempi, joten sen tuloksien perusteella ei pysty suoraan ennustamaan prosessoitavuutta. Se on kuitenkin helppokäyttöinen ja nopea mittausmenetelmä, jonka tulokset ovat helposti tulkittavia. Mooney viskositeettia käytetään laajasti raakakumien ja sekoitusten spesifioimiseen. (Johnson 2001, s. 69)

## 6.2 Reometri

Sekoituksen käyttäytymistä vulkanoinnin aikana tutkitaan roottorittomalla reometrillä. Näyte asetetaan reometrin lämmitettävään kammioon, jonka alaosa värähtelee annetulla taajuudella ja amplitudilla. Kammiossa sijaitseva vääntösensori mittaa vulkanisoinnin edetessä kasvavaa vääntöä ajan funktiona tuottaen vulkanoitumiskäyrän. Vulkanoitumiskäyrästä usein tutkittuja arvoja ovat  $M_h$  eli korkein saavutettu momentti,  $M_l$  eli matalin saavutettu momentti, sekä  $t_{90}$  eli ns. optimaalinen vulkanointiaika. Optimaalinen vulkanoitumisaika  $t_{90} = M_l + 0,9 \cdot (M_h - M_l)$ . Mittaukset on suoritettu ISO 6502-1983 standardin mukaan. (Matador Rubber 2007, s. 74)

## 6.3 DMTA

DMTA on lyhennys sanoista *Dynamical-mechanical-thermal analysis*. DMTA:ssa näytteeseen kohdistetaan värähtelevä voima ja tutkitaan voiman materiaalissa aikaan saamaa vastetta. Sinimuotoisesta muodonmuutoksesta saadaan selville vaihe-ero kohdistetun voiman ja todellisen muodonmuutoksen välillä, jonka avulla voidaan määrittää mm. moduuli. DMTA:ssa mitatut arvot ovat voima ja testattavan materiaalin muuttuneet mitasuhteet. Moduulin tyyppi riippuu näytteeseen kohdistetun kuormituksen luonteesta, joka voi olla esimerkiksi veto, puristus tai leikkaus. (Matador Rubber 2007, s. 111-113)

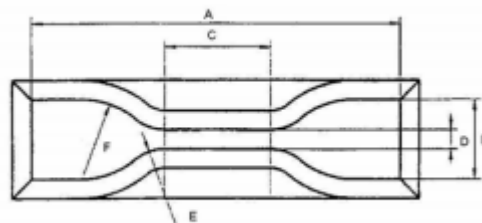
DMTA:ta voidaan käyttää eri tavoin. Kumille tyypillinen analyysi tehdään siten, että värähtelyn amplitudi ja taajuus pidetään samana, ja tutkitaan materiaalin moduulin lämpötilariippuvuutta. Materiaalia voidaan tutkia myös pitämällä lämpötila vakiona ja vaihtelemalla värähtelyn taajuutta. (Matador Rubber 2007, s. 114)

## 6.4 Vetokoe

Vetokokeella saadaan suuntaa antava kuva kumin materiaaliominaisuuksista. Vetokokeen tuloksena on vetokoekäyrä, joka kertoo jännityksen kasvun venymän funktiona. Vetokoekäyrästä voidaan katsoa mm. vetolujuus eli suurin saavutettu jännityksen arvo, ja usein käytetyt 100 % ja 300 % moduulit, eli jännityksen arvo kyseisen venymän arvossa. (Matador Rubber 2007, s. 87)

Vetolujuusmittaus perustuu ISO 37 tai ASTM D 412 standardiin. Vetolujuusmittausta varten kumista leikataan kuvan 15 mukaiset vetokoesauvat. ISO 37 standardissa on

määritelty 4 eri sauvakokoa. Standardi määrittelee sauvoille koon ja maksimipoikkeaman kuvassa 15 esitetyissä suunnissa. Standardissa määritellään kokeen suoritukselle lämpötila ja muodonmuutosnopeus, joka on riippuva vetokoesauvan koosta. Jännitystä mitataan sopivalla sensorilla ja venymää joko sauvaan kosketuksissa olevalla mittarilla tai optisesti. (Matador Rubber 2007, s. 92)



**Kuva 15.** Vetokoesauvan rakenne ja suunnat, jossa ISO 37 standardi määrittelee sauvan koon. (Matador Rubber 2007, s. 92)

## 6.5 Kovuus

Kovuusmittaus perustuu siihen, kuinka syväälle materiaaliin määrätty mittasuhteet omaavaan piikki uppoaa. Tämän työn kovuuden määrittäminen tehtiin Shore A menetelmällä, joka on kumiteollisuudessa yleisesti käytetty ja perustuu ISO 7619-1 standardiin. Shore A menetelmä toimii kovuuden ollessa 35–80. Kovuuden yksikkö tällä menetelmällä on Shore A (ShA). Shore A mittalaitteen pään halkaisija on 0,79 mm. Pää on katkaistun kartion muotoinen, kartion kulman ollessa 35°. Shore A testissä mittapää ei riko materiaalia ja uppoudu sen sisään, vaan painaa vain sen pintaa alaspäin. Piikkiä painetaan materiaaliin 1 kg:n massalla. Piikin uppoama matka mitataan ja arvostellaan asteikolla 1–100, joka kuvaa materiaalin kovuutta. (Kraiburg TPE 2016)

## 6.6 DisperTester 3000

DisperTester 300 on kumin dispersiota arvioiva mittalaite. Testissä kumin pintaan kohdistetaan valoa ja siitä otetaan valokuva. Valossa huonosti dispergoituneet partikkelit heijastavat valoa erilailla kuin tasainen pinta ja näkyvät kuvassa valkoisina epäsäännöllisyyksinä. Epäsäännöllisten kohtien kokoa ja määrää käytetään dispersion arviointiin. Menetelmä pohjautuu ISO11345 B standardiin. Laitteen asetuksista on valittavissa erityisesti silikasekoituksille tarkoitettu kuvaus ohjelma, joka hyödyntää 100-kertaista suurennusta. (MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH)

Menetelmä laskee dispersiolle erilaisia tunnuslukuja. X-arvo vertaa testikappaleen täyteaineagglomeraattien koko ja määrää aiemmin mitattuihin referenssituloksiin ja arvioi niitä asteikolla 1–10, jossa 10 on paras mahdollinen arvosana. Y-arvo mittaa 23 µm suurempien partikkelien määrää ja arvioi niitä asteikolla 1–10, jossa 10 tarkoittaa että

näyte ei sisällä lainkaan kyseisen kokoisia partikkeleita. Dispersio-% lasketaan agglomeraattien sisältämien pikseleiden suhteesta kokonaispikseleiden määrään ja vähentämällä 100 %:sta, joka on paras mahdollinen dispersio. Z-arvo on dispersio-%:n kaltainen arvo, joka lasketaan kaavalla  $Z = 100 - (100 - \text{dispersio } \%) / 0,35$ . (MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH 2010)

## 7. TUTKIMUS

### 7.1 Työn taustaa

Diplomityö on tehty Nokian Renkaiden sekoitusosastolla. Työn tarkoituksena oli selvittää, esiintyykö eräässä funktionaalisessa S-SBR elastomeerissä laatuvaihtelua. Kyseistä raakakumia käytetään renkaan pintasekoituksessa. Työn innoittajana toimivat edellisen sesongin aikana koetut äkilliset ja selittämättömät laatuvaihtelut. Laatuvaihtelua oli esiintynyt erityisesti, kun oli kokeiltu saman toimittajan eri tehtaalla valmistamaa saman kaupanimen elastomeeria.

Sekoitusosaston valmistamille kumeille tärkeimmät laadulliset mittarit ovat toiminta pintalinjalla, sekä kumin jäykkyyttä kuvaava maksimaalinen vääntö (MH), joka saadaan reometrimittauksissa. Pintalinja on sekoitusosaston sisäinen asiakas ja haluaa heille toimitetun kumin olevan helposti prosessoitavissa ja tuottavaa. Pintasekoitus on pintalinjalla usein nopeutta rajoittava tekijä ja näin toimii siis pullonkaulana tuottavuudelle. Yksi ongelma on se, että sekoitusten kestävä nopeus vaihtelee, eikä näin voida etukäteen tietää, kestäkö kumi ajaa tavoitteeksi asetetulla reseptinopeudella.

MH-arvoa käytetään laadunvalvonnan tärkeimpänä mittarina. Sekoituksille on renkaita kehitettäessä luotu MH-kontrollirajat, joiden väliin mahtuessaan sekoitus antaa renkaalle siltä vaaditut ominaisuudet. Myös muita mittareita käytetään, mutta sekoituksen soveltuvuus tuotantoon ja renkasiin arvioidaan ensisijaisesti MH-arvon avulla. Erityisesti MH:n selittämättömät muutokset ovat sekoitusosastolle mietintää aiheuttavia, jos muutoksia sekoitusosaston toiminnassa ei ole ollut. Työn tarkoitus pyrkii vastaamaan siihen, millainen vaikutus kumierän vaihtumisella voi olla kumisekoituksen laatuun.

### 7.2 Työn toteutus

Työ suoritettiin tehdasmittakaavassa, valmistaen sekoituskoneella työssä käytettyä sekoitusta työn aiheena olleen kumin valmiste-erää vaihdellen. Koeajoja tehtiin yhteensä 4, joista jokaisessa käytettiin neljää eri valmiste-erää. Koeajojen rakenne on esitetty taulukossa 1.

**Taulukko 1.** Koeajojen rakenne

Koeajo	Nro	Tehdas
1	Kumi 1	1
	Kumi 2	1
	Kumi 3	1
	Kumi 4	2
2	Kumi 5	1
	Kumi 6	1
	Kumi 3	1
	Kumi 4	2
3	Kumi 7	1
	Kumi 8	1
	Kumi 3	1
	Kumi 4	2
4	Kumi 6	1
	Kumi 7	1
	Kumi 3	1
	Kumi 4	2

Koeajoissa käytetty kumi 4 oli kauppanimeltään sama kuin muut, mutta valmistettu eri tehtaalla. Kumi 4 ei ole normaalissa tuotantokäytössä, koska aiemmin tämän tehtaan valmistaman vastaavan tuotteen epäiltiin aiheuttaneen laatuvariaatiota. Kumi 4:n valmistus-erä oli joka koeajossa sama, joten se toimi myös referenssinä eri koeajojen välillä. Myös kumi 3:a käytettiin työssä referenssinä koeajojen välillä. Koeajoon 4 valittiin aikaisempien koeajojen perusteella kaksi kumia, joista molemmat olivat aiemmissa koeajoissa erottuneet joukosta ja haluttiin testata, käyttäytyvätkö ne samalla tavalla toistokokeessa. Kumi 6 valittiin, koska se toimi pintalinjalla erityisen hyvin. Kumi 7 valittiin, koska sen MH-arvo oli koeajossa 3 selvästi joukon alhaisin.

Työssä käytetyssä reseptissä tutkitun elastomeerin osuus on noin kolmannes kaikista reseptin raaka-aineista. Lisäksi resepti sisältää kahta muuta elastomeeriä, joista määrällään merkittävemmän osuus on noin kymmenes. Täyteaineena reseptissä on enimmäkseen silikaa ja hieman nokea. Käytetty sekoitusohjelma on vakioitu niin, että sen vaiheissa roottorin nopeus ja sekoitusaika on vakio. Ohjelmassa ei käytetä lämpötilan nousuun tai ylläpitoon perustuvia vaiheita, jotta vaihtelu panosten välillä olisi mahdollisimman pientä.

Sekoitus tapahtuu kolmessa vaiheessa. Ensimmäistä vaihetta kutsutaan tässä työssä a-vaiheeksi, siinä sekoitetaan raaka-aineet keskenään. Toinen vaihe on b-vaihe, jossa sekoitusta jatketaan. Kolmas vaihe on rikitys vaihe, jossa reseptissä määritellyt rikityskemikaalit lisätään sekoituksen joukkoon. Kaikkien näiden vaiheiden välillä kumi tulee ulos alakoneesta ja uutta vaihetta varten sen syötetään sekoituskoneeseen uudestaan. A- ja b-vaiheen tuotetta kutsutaan perussekoitukseksi ja se valmistetaan sekoituskoneella,

jossa on pureutuvat roottorit. Rikitysvaiheeseen käytettävä kone on eri, ja siinä on si-  
vuavat roottorit.

Jokaista koeajon sekoitusta rikitettiin rikityskoneella neljä erää, eli n. 900 kg, jotka jaet-  
tiin kahdelle lavalle. Laboratoriossa tehtiin kokeita varten koontinäytteet. Koontinäytet-  
tä varten kerättiin kumia jokaisen tuotetun kumilavan alta ja päältä. Näin näytettä saatiin  
jokaisesta rikitetystä panoksesta. Koontinäyte tehtiin valssaamalla laboratoriossa ja saa-  
tua näytettä käytettiin kaikissa mittauksissa.

Valmiit sekoitukset testattiin pintalinjalla syöttämällä ne ruuviin kahdelta lavalta. Uu-  
den kumin syöttämisen jälkeen odotettiin riittävän kauan, jotta kumi ruuvissa olisi vaih-  
tunut. Kun kumi oli varmasti vaihtunut, nostettiin nopeus reseptinopeuteen ja kerättiin  
dataa ruuvien sisällä vallitsevista olosuhteista (paine ja lämpötila). Kumin toimintaa pin-  
talinjalla arvioitiin silmämääräisesti ja tässä apuna oli pintalinjan kokenutta henkilökun-  
taa. Valmiista pintaprofiilista leikattiin poikkileikkausnäytteitä, joita käytettiin myös  
laadun arviointiin.



## 8. TULOKSET

Tulokset kappaleessa esitellään ja kaikki työn tulokset, sekä pohditaan niiden merkitystä. Tulosten esittely aloitetaan pintalinjan tuloksista. Pintalinjan tulokset esitellään ennen sekoitustapahtuman käyrien tutkimista, koska tässä järjestyksessä niitä tarkasteltiin myös työn toteutuksen aikana. Seuraavaksi käsitellään sekoitusosaston kannalta tärkeimmät laboratoriomittaukset, eli reometrikäyrien maksimivääntö. Lisäksi käsitellään vetokoe- ja dispersiotulokset, sekä renkaan ominaisuuksia arvioivat sekoituksen dynaamiset ominaisuudet.

### 8.1 Tulokset pintalinjalla

Pintalinjalta saadut tulokset on esitetty taulukossa 2. Tärkein vaste, jota pintalinjalta saadaan, on ruuvinopeus, jonka sekoitus kestää laadun pysyessä sille asetetuissa rajoissa. Työn toteutuksen kannalta ei ollut mahdollista testata tarkkaa nopeutta, jonka vuoksi jokainen sekoitus on testattu reseptinopeudella, joka oli 19 rpm. Jos sekoitus ei kestänyt tätä, varmistettiin vielä kestäkö se 16 rpm.

Ruuvinopeuden lisäksi pintalinjalta kerättiin tietoa ruuvien sisällä vallitsevasta paineesta ja lämpötilasta, joiden kehittyminen omalta osaltaan kertoo myös sekoituksen ominaisuuksista. Pintalinjalla nopeutta rajoittava tekijä on useimmiten kumin ns. kiehuminen. Kiehumisen epäillään johtuvan siitä, että sekoitukseen on jäänyt reagoimatonta silaania, jonka reaktio käynnistyy pintalinjalla vallitsevien olosuhteiden vuoksi. Silaanin reagoimissa vapautuu alkoholia, joka matalan kiehumispisteensä vuoksi alkaa kiehua ja se havaitaan kuplina ekstrudoidussa pintaprofiilissa.

**Taulukko 2.** Koeajoista pintalinjalta kerätty data

		Paine (bar)	Lämpötila (°C)	Nopeus (rpm)	Huom.
1	Kumi 1	149	121	16	Ei kestänyt 16 rpm
	Kumi 2	145	122	16	Kesti 16 rpm
		148	125	19	
	Kumi 3	147	122	16	Kesti 16 rpm
		151	124	19	
	Kumi 4	150	124	16	Kesti 16 rpm, urapohjan repimää
		150	127	19	
2	Kumi 5	153	128	16	Kesti 16 rpm, urapohjan repimää
		155	131	19	
	Kumi 6	153	129	19	Kesti 19 rpm hyvin
	Kumi 3	148	128	16	Kesti 16 rpm
		151	130	19	
	Kumi 4	150	127	16	Kesti 19 rpm, ei yhtä hyvä kuin kumi 6
		152	131	19	
3	Kumi 7	152	127	16	Kesti 16 rpm, pahaa kiehumista, kesti tasaantua
		157	128	19	
	Kumi 8	150	126	16	Kesti 16 rpm, pahaa kiehumista
		153	130	19	
	Kumi 3	148	126	16	Kesti 16 rpm, pahaa kiehumista, kesti asettua kun nopeutta laskettiin
		148	127	19	
	Kumi 4	151	129	16	Kesti hyvin 19 rpm, pinta OK, pieniä kuplia, ajettiin reilusti
		153	133	19	
4	Kumi 6	154	122	16	Kesti 16 rpm
		157	124	19	
	Kumi 7	155	122	16	Rajoilla, mutta kesti 19 rpm
		154	126	19	
	Kumi 3	149	125	16	Kesti 19 rpm, samankaltainen kuin aiemmin
		151	128	19	
	Kumi 4	155	123	16	Kesti 19 rpm, melko huokoinen poikkileikkaus
		152	127	19	

### 8.1.1 Koeajo 1

Koeajon 1 tulokset pintalinjalla on esitetty taulukossa 3, tulokset eivät ole ajojärjestyksessä. Pintalinjalla ajettiin ensin kumi 3, joka alkoi kiehua voimakkaasti kun nopeus oli reseptin mukainen 19 rpm. Kiehuminen loppui kun nopeutta laskettiin 16 rpm:ään. Seuraavana ajossa oli kumi 1, joka alkoi kiehua voimakkaasti jo 16 rpm nopeudella, ennen kuin 19 rpm nopeutta ehdittiin edes kokeilla.

**Taulukko 3.** Koeajon 1 tulokset pintalinjalla.

		Paine (bar)	Lämpötila (°C)	Nopeus (rpm)	Huom.
	Kumi 1	149	121	16	Ei kestänyt 16 rpm
	Kumi 2	145 148	122 125	16 19	Kesti 16 rpm
	Kumi 3	147 151	122 124	16 19	Kesti 16 rpm
	Kumi 4	150 150	124 127	16 19	Kesti 16 rpm, urapohjan repimää

Kumin 1 kiehumista on esitetty kuvassa 16. Kuvan vasemmalla puolella nähdään, miltä kiehuminen näyttää linjalla hieman ekstruuderin jälkeen. Kuvassa 16 oikealla on poikkileikkaus kumista 1. Poikkileikkaukseen on otettu kohta, jossa profiilista on nähtävissä suuri kupla rakenteen sisällä. Kumi 4 kesti 16 rpm nopeuden hyvin, mutta nopeuden nostamisen jälkeen pientä huokoisuutta alkoi olla havaittavissa. Huokoisuus oli kuitenkin pienempää kuin aiemmilla kokeilla eikä isoja kuplia ilmennyt. Kokeneen työntekijän silmämääräisen arvion mukaan kumi 2:n laatu oli 16 rpm nopeudella koeajon parasta. Nopeutta nostaessa huokoisuutta ilmeni, mutta pienemmissä määrin kuin kumeilla 1 ja 3. Tässä koeajossa mikään kumeista ei kuitenkaan kestänyt 19 rpm nopeutta.



**Kuva 16.** Vasemmalla kumi 1 kiehumista kuljettimella ja oikealla poikkileikkaus, josta huokoisuus on havaittavissa.

### 8.1.2 Koeajo 2

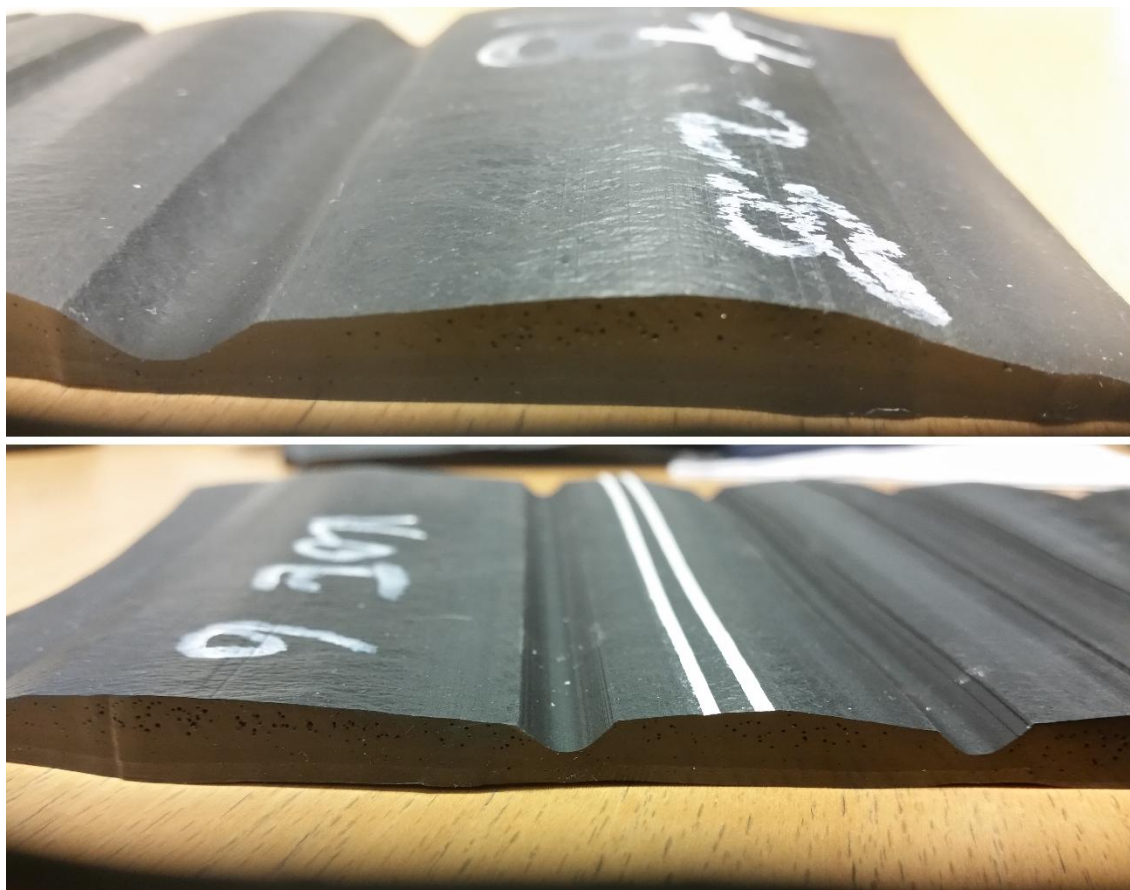
Koeajon tulokset on esitetty taulukossa 4. Koeajossa ensimmäisenä ollut kumi 6 toimi pintalinjalla erinomaisesti eikä siitä ollut täydessäkään vauhdissa nähtävissä kiehumista. Myös poikkileikkaus näytti hyvältä, kuten kuvasta 17 voidaan havaita. Kumi 5 ei kestänyt 19 rpm vauhtia, mutta kunnan kiehunutta ei havaittu, koska nopeutta laskettiin hyvissä ajoin. Kumi 4 kesti 19 rpm nopeuden ja sen poikkileikkaus näytti myös hyvältä.

**Taulukko 4.** Koeajon 2 tulokset pintalinjalla

		Paine (bar)	Lämpötila (°C)	Nopeus (rpm)	Huom.
	Kumi 5	153	128	16	Kesti 16 rpm
		155	131	19	
	Kumi 6	153	129	19	Kesti 19 rpm hyvin
	Kumi 3	148	128	16	Kesti 16 rpm
		151	130	19	
	Kumi 4	150	127	16	Kesti 19 rpm, ei yhtä hyvä kuin kumi 6
		152	131	19	

Kuvasta 17 nähdään, että kumin 4 poikkileikkauksessa on hieman huokoisuutta, mutta ei liikaa. Kokeneen työntekijän silmämääräisen arvion mukaan pinta ei ajossa kuiten-

kaan näyttänyt yhtä hyvältä kuin kumilla 6. Kumi 3 ei kestänyt 19 rpm, joten sen käytös oli siinä mielin samanlainen kuin koeajossa 1. Tuloksissa huomionarvoista on ekstruuderin kauttaaltaan korkeampi lämpötila kuin koeajossa 1. Tälle syynä voi olla se, että koeajoa 1 varten linja oli pysähdyksissä ja odotti koeajon alkamista, kun taas koeajo 2 aloitettiin normaalin tuotannon jatkeena ja kone oli valmiiksi lämmin.



*Kuva 17. Poikkileikkaukset kumeista 4 (ylempi) ja 6 osoittavat, että pienestä huokoisuudesta huolimatta laatu 19 rpm nopeudessa oli näillä sekoituksilla hyvää.*

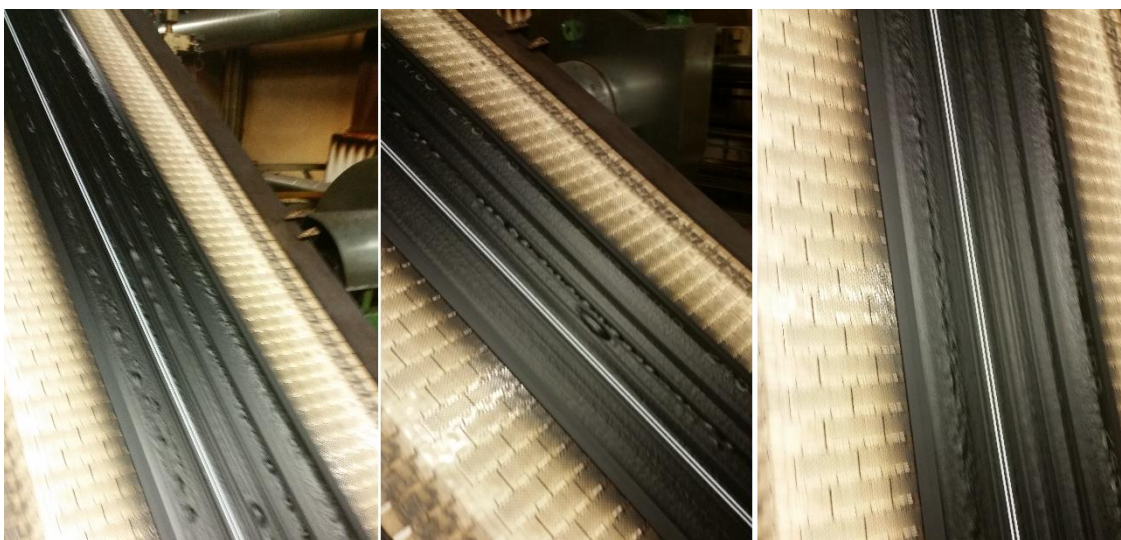
### 8.1.3 Koeajo 3

Kumi 4 kesti parhaiten reseptinopeuden 19 rpm, eikä se alkanut kiehua korkeasta lämpötilasta (taulukko 5) huolimatta. Silmämääräisesti kumi 4 ei näyttänyt hyvältä kun nopeus oli 16 rpm, pieniä kuplia esiintyi siellä täällä, sen pinta ei ollut mattamainen ja sen ei olisi arvannut kestävän 19 rpm. Vauhdin noston jälkeen pinta ei kuitenkaan silmämääräisesti huonontunut. Pinta toimi samankaltaisesti myös koeajossa 2. Kumi 7 alkoi kiehua voimakkaasti 19 rpm nopeudessa. Kumien 3 ja 8 kohdalla laatu näytti sen verran huonolta nopeuden ollessa 19 rpm, joten nopeus laskettiin reseptinopeudesta 11,4 rpm:ään tilanteen rauhoittamiseksi. Kiehuminen oli vain ajan kysymys ja käynnistyi heti nopeuden laskemisen jälkeen.

**Taulukko 5.** Koeajon 3 tulokset pintalinjalla

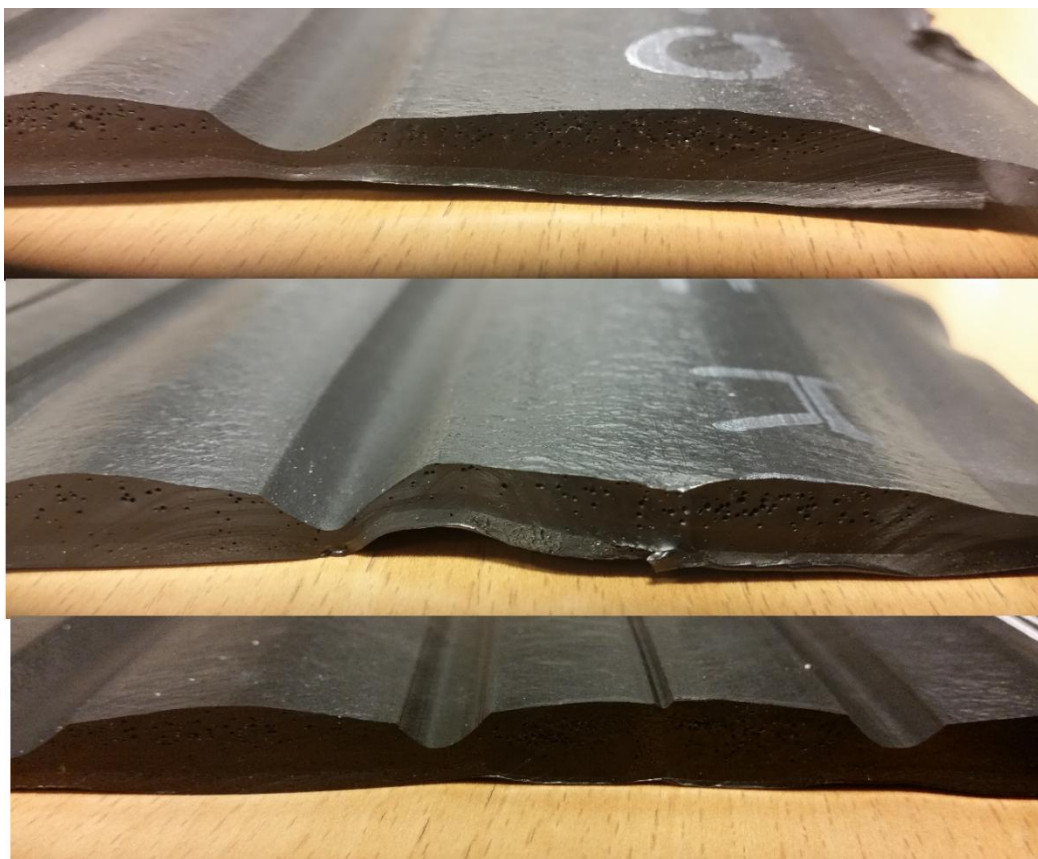
		Paine (bar)	Lämpötila (°C)	Nopeus (rpm)	Huom.
	Kumi 7	152	127	16	Kesti 16 rpm, pahaa kiehumista, kesti tasaantua
		157	128	19	
	Kumi 8	150	126	16	Kesti 16 rpm, pahaa kiehumista
		153	130	19	
	Kumi 3	148	126	16	Kesti 16 rpm, pahaa kiehumista, kesti asettua kun nopeutta laskettiin
		148	127	19	
	Kumi 4	151	129	16	Kesti hyvin 19 rpm, pinta OK, pieniä kuplia, ajettiin reilusti
		153	133	19	

Kumien 3, 7 ja 8 kiehumista on havainnollistettu kuvassa 18. Huomionarvoista on myös se, että laadun parantuminen kaikilla kolmella kesti jonkin aikaa nopeuden laskemisen jälkeen.

**Kuva 18.** Kumien 3 (vas.) 7 (kesk.) ja 8 (oik.) kiehumista pintalinjalla.

Kuvassa 19 on poikkileikkauskuva kumeista 3, 4 ja 7. Poikkileikkauksen perusteella mikään kokeista ei erotu selvästi huonompana ja näiden kuvien perusteella olisi mahdoton sanoa, mikä kokeista on kestänyt 19 rpm vauhdin.





**Kuva 19.** Kumien 3 (ylh.), 4 (kesk.) ja 7 (alh.) poikkileikkaus.

Huokoisuutta ei välttämättä huomaa pelkästä poikkileikkauksesta. Katsoessa tarkkaan alimmaisen pinnan, eli kumin 7 poikkileikkausta voi huomata paljon pieniä huokoisia kohtia tiiviinä rykelmänä. Onkin helppo kuvitella, että suurempi ulospäin havaittava kupla syntyy tällaisen kohdan laajenemisena.

#### 8.1.4 Koeajo 4

Koeajon 4 tulokset on esitetty taulukossa 6. Ensimmäisenä ajettiin kumi 6, joka oli aiemmin toiminut pintalinjalla hyvin nopeuden ollessa 19 rpm. Tällä kertaa sekoitus alkoi kuitenkin kiehua heti aloituksen jälkeen. Seuraavaksi ajossa oli kumi 7, jossa huomattiin 19 rpm nopeudessa pientä kuplintaa, mutta kiehuminen ei koskaan käynnistynyt ja myös koneenhoitaja sanoi pinnan laadun olevan hyväksyttävää. Kumi 4 kesti myös 19 rpm ja oli koneella samankaltainen kuin aiemmin. Pientä kuplimista oli, mutta taas kumi hyväksyttiin myös koneenhoitajan toimesta. Kumi 3 kesti myös 19 rpm ja näytti hyvin pitkälti samalta kuin kaksi aiempaa koeajoa, eli pieniä kuplia tuli siellä täällä. Osa tuotannosta päätettiin hylätä poikkileikkauksen huokoisuuden takia, vaikka pintapuolisesti kumi näytti hyvältä ja hyväksymiskelpoiselta.

**Taulukko 6.** Koeajon 4 tulokset pintalinjalla

		Paine (bar)	Lämpötila (°C)	Nopeus (rpm)	Huom.
	Kumi 6	154	122	16	Kesti 16 rpm
		157	124	19	
	Kumi 7	155	122	16	Rajoilla, mutta kesti 19 rpm
		154	126	19	
	Kumi 3	149	125	16	Kesti 19 rpm, samankaltainen kuin aiemmin
		151	128	19	
	Kumi 4	155	123	16	Kesti 19 rpm, melko huokoinen poikkileikkaus
		152	127	19	

Huokoisuutta on nähtävillä kuvassa 20, jossa kumi 3 on ylimpänä ja näyttää selvästi huokoisemmalta kuin kumit 4 ja 7. Kumi 3 ei ollut aiemmin kestänyt 19 rpm ruuvinopeutta ja siten sen käyttäytyminen poikkesi aiemmista koeajoista. Samoin kuin koeajossa 1, kone hieman odotti koeajon alkua ja tämä saattoi vaikuttaa lämpötiloihin.

**Kuva 20.** Kumien 3 (ylh.), 4 (kesk.) ja 7 (alh.) poikkileikkaus.

## 8.2 Vaihtelu sekoitustapahtuman aikana

Tässä kappaleessa tarkastellaan onko sekoitustapahtuman aikana esiintynyt vaihtelua koeajojen sisällä ja eri koeajojen välillä. Työn tarkoituksena on pohtia, elastomeerin laatuvariaatiolla vaikutusta sekoituksen laatuvariaatioon. Jos vaihtelua esiintyy, on tärke-

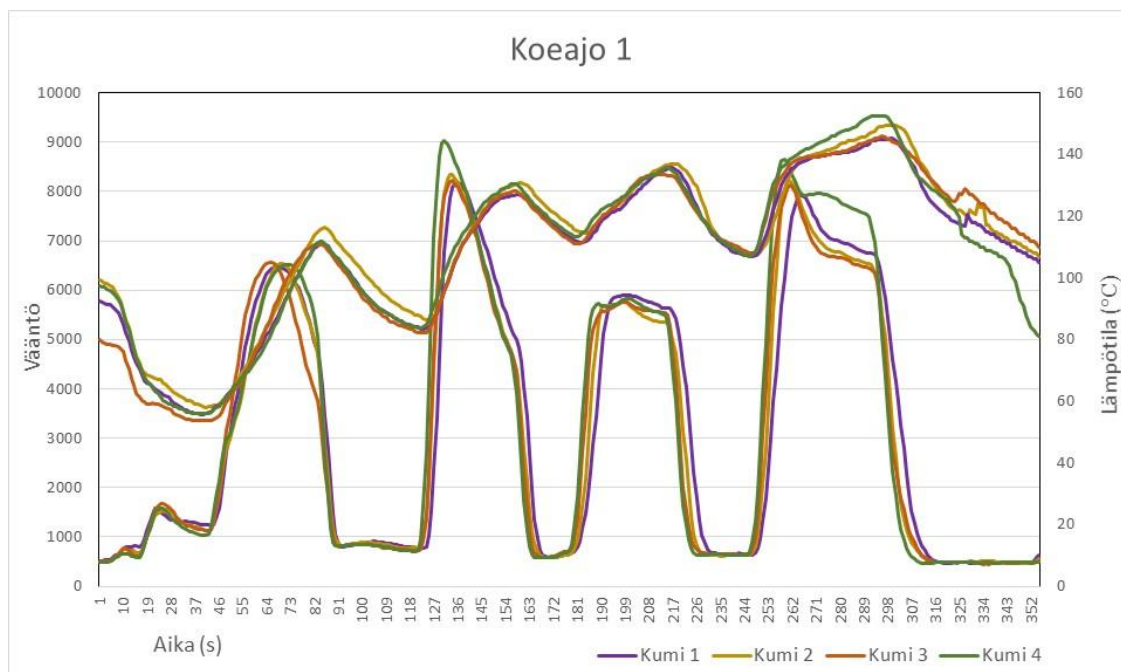


ää pohtia myös muitakin vaikuttavia tekijöitä kuin pelkästään elastomeerin laatuvaihtelu. Jos tavoitteena on, että laatu ei vaihtele, niin myöskään sekoitustapahtuman aikana ei voi esiintyä vaihtelua. Toisaalta voidaan pohtia, voiko elastomeerin laatuvaihtelu aiheuttaa poikkeamia myös sekoituskoneella.

Tarkastelussa keskitytään enimmäkseen a-vaiheen sekoitustapahtumaan, koska siinä esiintyy enemmän muutoksia kuin b-vaiheessa. B-vaiheen vääntökäyrät löytyvät liitteestä A. Sekoituskoneen matalasta täyttöasteesta johtuen b-vaiheesta ei ole saatavilla luotettavaa lämpötiladataa, koska lämpötila-anturi ei ole jatkuvassa kosketuksessa kummimassan kanssa. B-vaiheen käyrästä on myös huomioitava, että niiden taustalla on aina vähintään 10 panosta, kun a-vaiheen käyrien taustalla on vain 5 panosta. Tämä varmasti tasaa käyriä ja selvästi poikkeavien käyrien vaikutus jää pienemmäksi.

## 8.2.1 Koeajo 1

Kuvassa 21 on esitetty koeajon 1 vääntö- ja lämpötilakäyrät sekoituksen a-vaiheen aikana. Yhtä kuvassa esitettyä käyrää varten on laskettu keskiarvo viidestä koetta varten tehdystä sekoituserästä. Vääntökäyrä on se, joka kuvassa alkaa alemmalla ja lämpötilakäyrä se joka alkaa ylempää. Vääntökäyrä toimii sekoituksen ”sormenjälkenä” samankaltaisesti kuin kirjallisuudessa esitetty energiakäyrä. Katsottaessa kuvaa 21 huomataan, että vääntö lähtee neljä kertaa jyrkkään nousuun, nämä nousut liittyvät sekoitusohjelmassa esiintyviin vaiheisiin. Kun vääntö laskee vaiheiden välissä, niin silloin mäntä nostetaan joko aineiden lisäämisen tai tuuletuksen vuoksi. Näiden pohdintojen kannalta tärkein vaihe on vaihe 1, joka on siis vääntökäyrän ensimmäinen huippu. Tässä sekoitusohjelmassa vaiheen 1 aikana sekoitukseen lisättiin kaikki reseptin sisältämät elastomeerit, sekä osa silikasta. Katsottaessa kuvaa 21 huomataan, että kaikki neljä käyrää kulkevat hyvin tasaisesti koko matkan, niin lämpötila- kuin vääntökäyrässä. Sekoitustapahtuman voidaan todeta olleen tasainen kaikille kokeille. Mahdolliset vaihtelut valmiin sekoituksen käytöksessä siis tuskin johtuvat a-vaiheen sekoitustapahtuman aikaisista tapahtumista. Pintalinjalla joukosta erottunut kumi 1 ei ole poikennut sekoitustapahtuman osalta muista, mikä viittaisi siihen, että ero on tullut joko pintalinjalta itsestään tai raaka-aineesta.

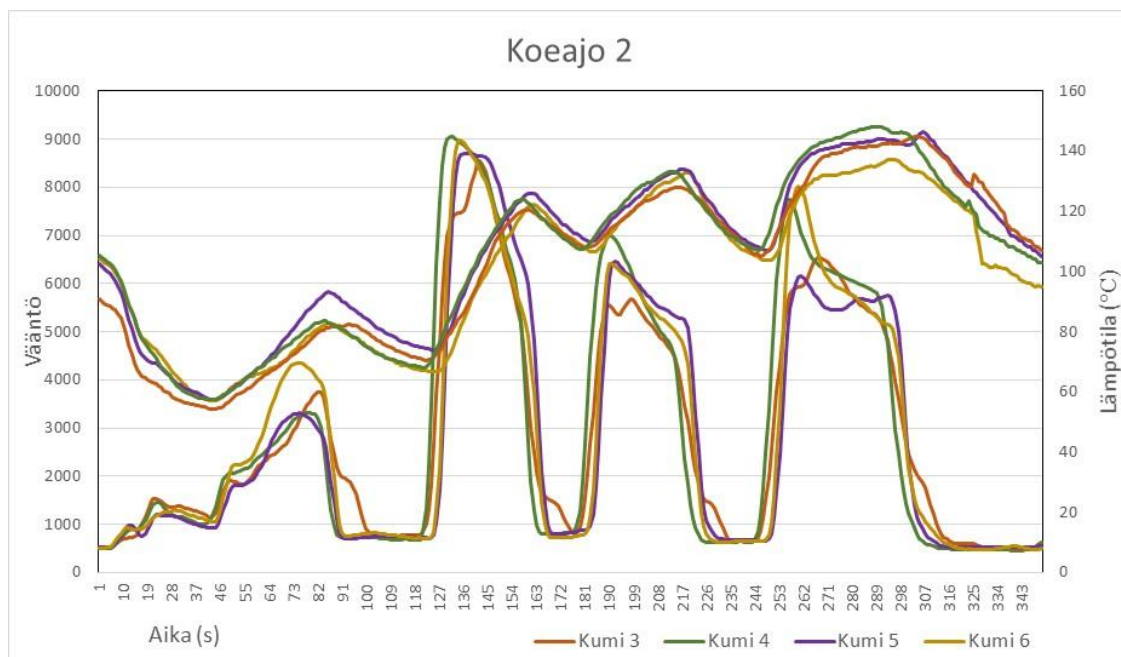


**Kuva 21.** Koeajon 1 keskimääräiset vääntö- ja lämpötiläkäyrät eri kokeille. Vääntökäyrä lähtee kuvassa alemmalla ja lämpötiläkäyrä ylempää.

B-vaiheen vääntökäyrässä (liite A) on kumin 1 osalta hieman enemmän heittoa kuin a-vaiheessa. Kumi 1 on vaatinut vähemmän vääntöä kuin muut kumit. Kumi 1 siis erottuu joukosta sekä pintalinjan huonon käytöksen, että b-vaiheen vääntökäyrän osalta. B-vaiheen vääntökäyrä voisi selittää huonoa käytöstä pintalinjalla, mutta mekanismi miksi näin olisi, on epäselvä. Poikkeama sekoituskäyrissä johtaa kuitenkin siihen, että ei voida sanoa pintalinjan poikkeaman johtuneen kumi 1:ssä käytetystä elastomeeristä.

## 8.2.2 Koeajo 2

Kuvassa 22 on esitetty koeajon 2 keskimääräiset vääntö- ja lämpötiläkäyrät. Käyrien voidaan sanoa kulkevan melko tasaisesti, ilman hälyttäviä poikkeuksia. Poikkeavuutta löytyy sen sijaan verrattaessa koeajoon 1 (kuva 21). Vaihe 1, eli ensimmäinen piikki vääntökäyrässä on kuvassa 22 selvästi pienempi. Ensimmäisen vaiheen matalampien vääntöpiikkien taustalla on käytös, jossa osassa panoksista vääntöpiikkiä ei synny lainkaan. Tällöin roottorit eivät saa muodostettua elastomeeristä ja täyteaineesta massaa, jota se sekoittaisi ja roottorit pyörivät ennemminkin tyhjää. Panokset, jossa vääntöpiikkiä ei synny, laskevat keskiarvoa ja näin käyrän tasoa. Tässä on kyseessä selvä ero koeajoon 1 verrattuna. Myös referenssikumien vääntökäyrä eroaa koeajosta 1, joten voidaan todeta muutoksen johtuneen ennemmin sekoituskoneen toiminnasta kuin elastomeeristä.



**Kuva 22.** Koeajon 2 keskimääräiset vääntö- ja lämpötilakäyrät eri kokeille. Vääntökäyrä lähtee kuvassa alemmalla ja lämpötilakäyrä ylempää.

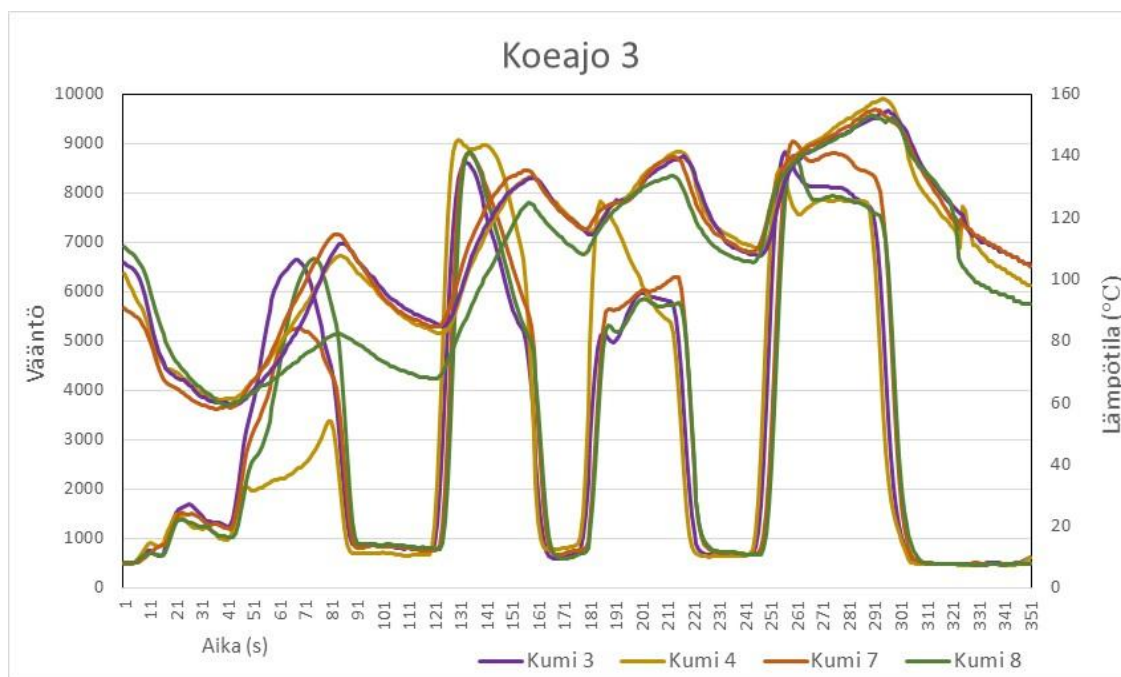
Katsottaessa taulukkoa 2 sivulla 34, huomataan, että koeajon 2 kumit ovat toimineet pintalinjalla paremmin kuin koeajon 1 kumit. Koeajossa 2, kumit 4 ja 6 ovat kestäneet reseptinopeutta, eli 19 rpm. Pintalinjalla koeajon 2 kumien lämpötila on ollut korkeampi kuin koeajon 1 kumien. Eroa voi selittää se, että koeajoon 1 lähdetessä pintalinjan ekstruuderin oli mahdollisesti kylmempi kuin koeajoon 2 lähdetessä. Koeajoa 1 varten kone odotti koeajon alkamista, kun taas koeajo 2 käynnistettiin normaalin tuotannon jatkeena.

Lämpötilan kehitys sekoituksen aikana on koeajoilla 1 ja 2 ollut samankaltaista siinä mielessä, että vaiheen 4 jälkeen on saavutettu noin 140 °C lämpötila (kuva 22). Toisaalta kumi 6, joka pintalinjalla toimi poikkeuksellisen hyvin, lämpötila ei ole sekoituksen aikana noussut yhtä paljoa. Korkeammat lämpötilat pintalinjalla siis tuskin johtuvat sekoitustapahtumasta. Koeajon 2 sekoituskäyrät ovat hieman enemmän toisistaan poikkeavat kuin koeajossa 1 ja siksi tuloksia analysoidessa tulee ottaa huomioon, että poikkeamia on voinut aiheutua myös sekoitustapahtuman aikana.

B-vaiheen vääntökäyrissä (liite A) kumi 6 keskiarvoinen käyrä on osittain muiden yläpuolella. A-vaiheen käyrissä kumi 6 poikkeaa muista sillä, että sen lämpötila jää lopussa hieman muita matalammaksi. Tämä voisi osaltaan selittää b-vaiheen eroa. On mielenkiintoinen sattuma, että koeajossa 1 pintalinjalla huonoksi osoittautuneen sekoituksen b-vaiheen vääntökäyrä oli keskimääräistä alempi, kun taas koeajossa 2 pintalinjalla edukseen erottunut kumi oli b-vaiheen käyrän osalta hieman muita ylempänä.

### 8.2.3 Koeajo 3

Keskimääräiset vääntö- ja lämpötilakäyrät koeajolle 3 on esitetty kuvassa 23. Lämpötilakäyrästä kumin 8 käyrä on selvästi muista poikkeava sekoituksen alkuvaiheiden osalta, jossa sen lämpötila jää muita alhaisemmaksi. Viimeisen vaiheen kohdalla sen lämpötila nousee kuitenkin samalle tasolle kuin muilla. Pintalinjalla kumin 8 kohdalla ei ole havaittavissa normaalista poikkeavaa käytöstä. Vääntökäyrissä kumit 3 ja 8 kulkevat ensimmäisen vaiheen osalta samaa rataa koeajo 1 vääntökäyrien kanssa. Kumi 7 jää vääntönältaan matalammalle tasolle, kun taas kumin 4 vääntö on koeajon 2 tasolla. Selvä ero verrattuna aiempiin koeajoihin on neljännessä vaiheessa, jossa sekoituskoneeseen lisätään reseptin sisältämä öljy. Tässä vaiheessa sekä vääntö, että lämpötila ovat kaikilla kumeilla korkeammalla kuin aiemmissa koeajoissa. Koska em. käytös esiintyy kaikilla kumeilla juuri tässä koeajossa, voidaan päätellä, että se ei ole johtunut ainakaan tutkittavasta raaka-aineesta, koska referenssikumit eivät ole käyttäytyneet samankaltaisesti aiemmissa koeajoissa. Käytös voi johtua muuttuneista olosuhteista sekoituskoneella tai muutoksesta muissa raaka-aineissa. Koeajolle 3 b-vaiheen keskimääräisissä vääntökäyrissä ei ole merkittäviä poikkeamia.

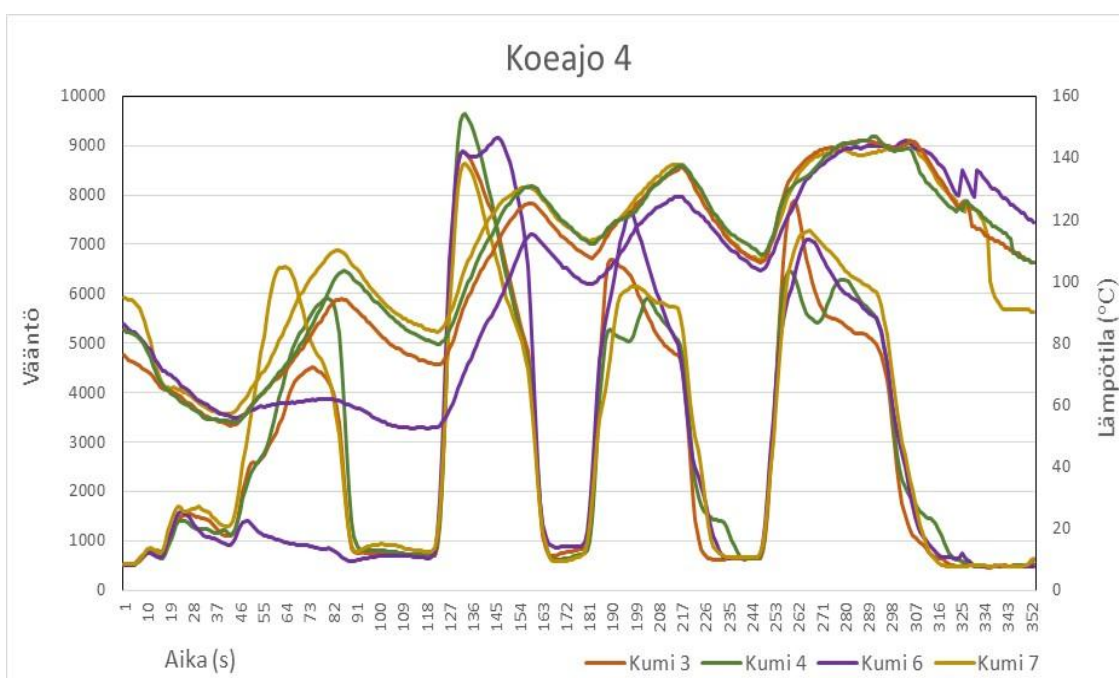


**Kuva 23.** Koeajon 3 keskimääräiset vääntö- ja lämpötilakäyrät eri kokeille. Vääntökäyrä lähtee kuvassa alemmalla ja lämpötilakäyrä ylempää.

### 8.2.4 Koeajo 4

Koeajon 4 keskimääräiset vääntö ja lämpötilakäyrät on esitetty kuvassa 24. Kuvasta huomaa, että kumin 6 käyrä poikkeaa selvästi muista käyristä sekä lämpötilan että

väännön osalta. Kumin 6 kohdalla vaiheessa 1 vääntö ei ole noussut yhdenkään panoksen kohdalla. Kuvassa 23 kumin 4 matalampi vääntötaso johtuu siitä, että osalla panoksista vääntö nousee normaalisti, mutta osalla käyttäytyy kuten kumi 6 kuvassa 24. Koeajon 4 kumi 6 on siis tässä mielessä selvä poikkeus, koska viidestä panoksesta yhdelläkään ei ole tuota ensimmäisen vaiheen vääntöpiikkiä. Vääntöpiikin puuttuminen näkyy myös lämpötilakäyrässä, jossa lämpötila ei ensimmäisen vaiheen aikana nouse lainkaan ja on näin selvästi jäljessä muita eriä. Kumi 6 oli koeajossa 4 toistokokeena siitä syystä, että se ensimmäisellä kerralla koeajossa 2 käyttäytyi pintalinjalla erinomaisesti, kestäen 19 rpm nopeuden näennäisen helposti. Tässä koeajossa se ei kestänyt 19 rpm lainkaan, mutta koska sekoitustapahtuma ei selvästi ole sujunut niin kuin pitäisi, niin pintalinjan tapahtumat eivät myöskään ole vertailukelpoisia koeajoon 2 nähden. Muiden kumioiden osalta ei kokonaisuudessa esiinny selviä poikkeamia edellisiin koeajoihin verrattuna.



**Kuva 24.** Koeajon 4 keskimääräiset vääntö- ja lämpötilakäyrät eri kokeille. Vääntökäyrä lähtee kuvassa alemmalla ja lämpötilakäyrä ylempää.

B-vaiheen keskimääräisissä vääntökäyriä (liite A) kumi 6 erottuu hieman joukosta keskiarvoa matalammalla käyrällä. Todennäköinen syy poikkeamalle on a-vaiheen sekoitus, joka on ollut poikkeavaa muihin sekoituksiin nähden, jolloin kumi toimii b-vaiheen aikana hieman eri tavalla. Varmaa on se, että kumin 6 kohdalla sekoitus on molempien vaiheiden kohdalla poikennut muista koeajon kokeista.

### 8.3 MH-tulokset

Valmiista kumisekoituksista muodostettiin ns. koontinäyte, johon otettiin kumia jokaisesta rikitetystä panoksesta. Laboratoriossa valssattua koontinäytettä käytettiin MH-tulosten mittaamiseen. Mittauksia suoritettiin yhtä koetta kohden vähintään kymmenen kappaletta. Saaduille tuloksille suoritettiin yksisuuntainen varianssianalyysi eli ANOVA, jossa saatuja keskiarvoja vertaillaan keskenään. ANOVAn nollahypoteesi on, että keskiarvoilla ei ole eroa. ANOVA analyysi palauttaa p-arvon, jonka suuruudesta voidaan päätellä hyväksytäänkö nollahypoteesi. Varianssianalyysi suoritettiin kaikille koeajoille, sekä referenssikumien 3 ja 4 eri koeajojen välisten tulosten vertailuun. Varianssianalyysin tuottamat keskiarvot 95 % luottamusväleineen löytyvät taulukosta 7. 95 %:n luottamusväli määrittelee rajat, joiden sisälle näytteestä tehty mittaus osuu 95 %:n todennäköisyydellä. Kuvaajat kaikista tehdyistä vertailuista löytyvät liitteestä B. Varianssianalyysin p-arvo oli kaikissa tapauksissa hyvin lähellä nollaa, eikä sitä kirjattu taulukoon erikseen.

**Taulukko 7.** MH-tuloksille suoritettujen varianssianalyysien tulokset

Koeajo	KOE	n	Keskiarvo (dNm)	Keskihajonta (dNm)	95% luottamusväli	
					yläraja	alaraja
1	Kumi 1	11	25,5	0,09	25,5	25,6
	Kumi 2	11	24,2	0,13	24,1	24,3
	Kumi 3-1	11	25,8	0,13	25,7	25,9
	Kumi 4-1	10	25,0	0,11	24,9	25,1
2	Kumi 3-2	13	26,0	0,20	25,9	26,1
	Kumi 4-2	13	25,8	0,11	25,7	25,9
	Kumi 5	13	25,5	0,14	25,4	25,6
	Kumi 6	13	25,5	0,11	25,4	25,6
3	Kumi 3-3	12	25,6	0,23	25,5	25,8
	Kumi 4-3	12	26,0	0,26	25,9	26,2
	Kumi 7	12	24,8	0,19	24,6	24,9
	Kumi 8	12	25,8	0,29	25,6	25,9
4	Kumi 3-4	12	25,4	0,24	25,3	25,6
	Kumi 4-4	12	25,7	0,24	25,6	25,9
	Kumi 6	12	26,0	0,31	25,9	26,1
	Kumi 7	12	24,5	0,19	24,4	24,7

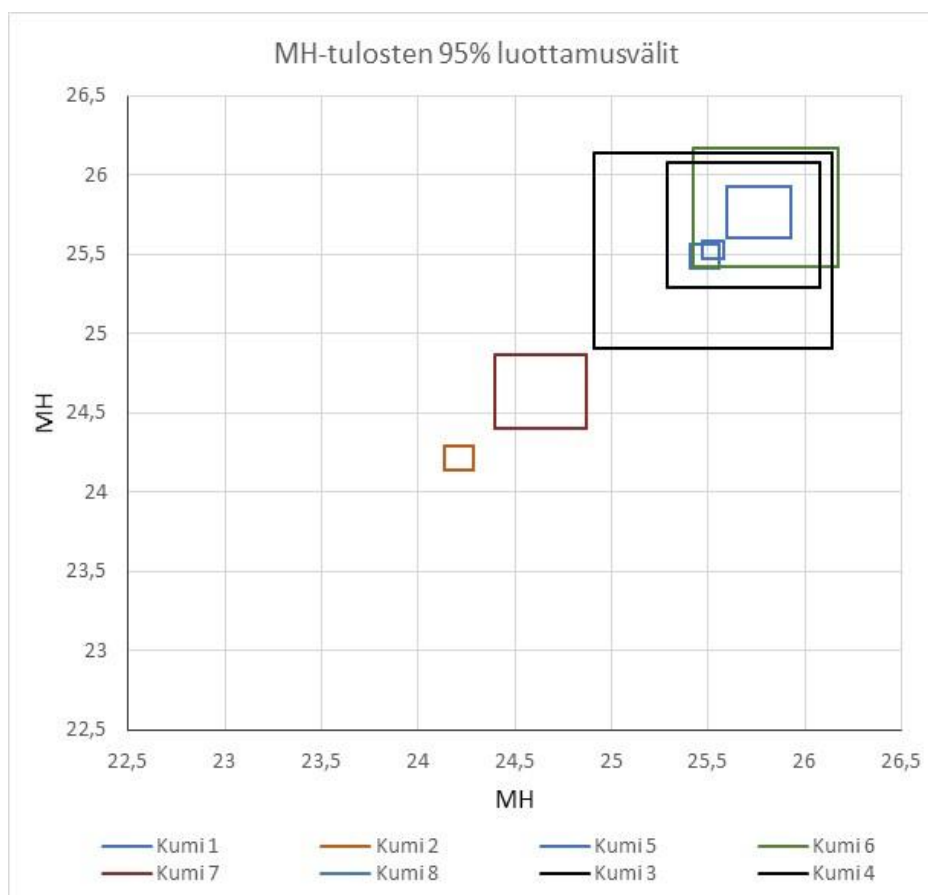
Taulukosta 7 on nähtävissä 95 % luottamusvälin olevan useissa tapauksissa todella pieni. Tämä johtuu ennen kaikkea koontinäytteestä, joka tasaa kumierän sisällä esiintyvän vaihtelun. Itse mittausmenetelmän tuottama pieni keskihajonta yhdistettynä melko suureen mittausmäärään tuottaa tiukan luottamusvälin. Luottamusväli onkin tässä tapauksessa hieman harhaanjohtava eikä kuvaa kumierää, vaan mittausmenetelmän tarkkuutta. Saatujen luottamusvälien perusteella ei voida sanoa varmasti, että erän maksimi asettuu aina saadulle välille, koska ei tiedetä, kuinka suuri vaihtelu koontinäytteen keräämiseen

liittyy. Kaikissa tarkastelluissa tapauksissa varianssianalyysin palauttama p-arvo oli hyvin lähellä nollaa, joka johtaa nollahypoteesin hylkäämiseen. Tuloksena on siis vaihtoehtoisen hypoteesin hyväksyminen, jonka mukaan keskiarvoilla on eroa. Tästä ei voida kuitenkaan vielä tehdä johtopäätöstä, että MH-tulosten vaihtelu koeajon sisällä johtuisi tutkitun elastomeerin laatuvaihtelusta. Tiukan luottamusvälin vaikutus p-arvoon on havaittavissa koeajon 2 tuloksista, jossa MH-tulosten keskiarvot ovat välillä 25,48–25,97, eli matalimman ja korkeimman tuloksen välillä on noin puolen yksikön ero. Puolen yksikön ero on niin pieni, että sitä ei voida kohdistaa suoraan elastomeerin laatuvaihteluun. Ero voi aiheutua kumierän valmistuksen aikana tai koontinäytteen muodostamisessa. Toisaalta katsottaessa liitteen B kuvia koeajoihin 3 ja 4 liittyen voidaan havaita, että kumin 7 tulokset ovat molemmilla kerroilla selvästi muita alempana. Niiden arvioiminen vaatii kuitenkin lisätarkastelua.

Oman haasteensa tulosten tarkasteluun tuo referenssikumien käytös, joka ei ole täysin johdonmukaista. Katsottaessa liitteestä B löytyviä referenssikumien kuvaajia ja verrattaessa niitä toisiinsa, huomataan, että tulokset menevät ristiin. Kumin 3 maksimi on ollut kumia 4 suurempi koeajoissa 1 ja 2, kun taas kumin 4 maksimi on ollut suurempi koeajoissa 3 ja 4. Koska referenssikumien tulokset eri koeajojen väliltä eivät korreloi keskenään, ei voida päätellä, että prosessi olisi eri päivinä tuottanut selvää tasoeroa ja se vaikuttaisi tasaisesti kaikkiin koe-eriin. Referenssikumien mittaustulosten meneminen ristiin koeajojen välillä viittaa siihen, että prosessissa on vaihtelua, tai että vaihtelua aiheutuu jostain muualta, kuten jo mainitusta koontinäytteen muodostamisesta.

Kumisekoituksen laatuun vaikuttavia tekijöitä on useita, kuten sekoituskoneen toiminta, sekoituskoneen hoitajan toiminta, raaka-aineiden laatuvaihtelu, yms. Työn aiheena oli selvittää, esiintyykö pääraaka-aineena käytettävällä elastomeerilla laatuvaihtelua. Jotta voitaisiin sanoa, johtuivatko mittaustulosten erot juuri työssä vaihdellusta elastomeeristä, täytyy pystyä arvioimaan kuinka suuri on muiden muuttujien aiheuttama vaihtelu tuloksiin. Kumit 3 ja 4 olivat mukana jokaisessa koeajossa ja niiden tuloksia on käytetty arvioitaessa taustamuuttujien vaikutuksen suuruutta. Kumin 4 mittaustulosten keskiarvon 95 % luottamusvälin alarajan minimi on 24,91 ja ylärajan maksimi 26,14. Näin muodostettu väli ei edusta mitään matemaattista tunnuslukua, vaan on enemmänkin empiirisesti muodostettu alue sille, missä kumin 4 keskiarvo on vaihdellut koeajojen välillä. Tuon välin voidaan katsoa sisältävän kaiken näiden neljän koeajon aikana esiintyneen vaihtelun, kuten prosessin ja raaka-aineiden muutokset.

Kuvassa 25 on esitetty kaikkien MH-tuloksien 95 % luottamusvälien vaihteluvälit. Visualisointia helpottamaan samat tulokset on esitetty kahdella akselilla, jotta niistä on saatu muodostettua neliöitä. Kumit 3, 4, 6 ja 7 esiintyivät useammassa kuin yhdessä koeajossa ja niiden vaihteluvälit on määritelty kumille 4 edellisessä kappaleessa kuvailulla tavalla. Vain yhdessä koeajossa käytettyjen kumien rajoina on käytetty varianssianalyysistä saatuja 95 % luottamusvälejä.



**Kuva 25.** MH-tulosten 95 % luottamusvälien vaihteluvälit esitettynä kahdella identtisellä akselilla.

Kuva 25 antaa viitteitä siitä, että pääraaka-aineena käytettävässä funktionaalisessa elastomeerissa saattaa esiintyä laatuvaihtelua ja tuo laatuvaihtelu voi näkyä valmistetun sekoituksen mittaustuloksissa. Kuvassa vain yhdessä koeajossa esiintyneiden kumiin laatikot ovat pieniä. Tämä johtuu siitä, että ne sisältävät vain yhden mittaussarjan ja mittaussarjan sisällä vaihtelu oli aina pientä. Kumeille 3 ja 4 laatikot ovat luonnollisesti suurimmat, koska ne ovat olleet mukana kaikissa neljässä koeajossa. Kumi 4 laatikko on vielä selvästi kumi 3 laatikkoa suurempi, mikä johtuu todennäköisesti sattumasta. Verrattaessa kumeja 4 ja 7, voidaan sanoa kumi 4:stä valmistettujen sekoituserien tuotantaneen korkeampaa maksimia. Huomionarvoista on se, että kuvassa 25 kumi 4 ja 7 neliöt eivät sivua toisiaan. Kumi 4:n kuvassa muodostama alue kuvaa kaikkea vaihtelua, jota koeajoissa siihen on kohdistunut, mutta siitä huolimatta tulokset ovat korkeampia kuin kumi 7:llä. Tämän vuoksi voidaan epäillä tuon eron johtuvan elastomeerin valmistuserästä. Kumi 7:n ero toiseen referenssikumiin kumi 3:een on vielä selvästi suurempi. Kumi 2 erottuu joukosta vielä suuremmalla erolla referenssikumeihin, mutta koska se on ollut mukana vain yhdessä koeajossa, on turvallisempaa vetää johtopäätökset elastomeerin laatuvaihtelusta kumi 7 perusteella, jolla tulokset on pystytty toistamaan. Muut kokeet mahtuvat suurimmaksi osaksi kumi 3 ja 4 muodostamien alueiden si-



sään, mikä kertoisi niiden olevan tasalaatuisia siinä mielessä, että ne tuottavat saman tasoisia MH-tuloksia.

Edellisiin perusteluihin viitaten, voidaan epäillä maksimin heilahtelun johtuvan osaltaan elastomeerin valmistuserästä. Elastomeerin aiheuttaman vaihtelun suuruutta voidaan arvioida katsomalla yksittäisen koeajon tuloksia. Verrattaessa kumia 7 kumiin 3, sen tuottama maksimi on ollut koeajossa 3 0,87 yksikköä ja koeajossa 4 0,90 yksikköä pienempi. Kumiin 4 verrattaessa ero on 1,25 yksikköä koeajossa 3 ja 1,22 yksikköä koeajossa 4. Elastomeerin valmistuserän vaikutus MH-tulokseen voi näiden koeajojen perusteella olla siis n. 0,8–1,2 yksikköä. Kyseiselle sekoitukselle asetetut kontrollirajat on asetettu kuvaajan 25 akselien pituudeksi ja ovat siis 22,5–26,5. Kuvasta 25 nähdään, että kaikki tehdyt kokeet ovat kontrollirajojen sisällä. Koeajoissa poikkeuksellisen matalia tuloksia tuottaneet kumit 2 ja 7 ovat itse asiassa lähempänä kontrollirajojen keskustaa kuin tulokset keskimäärin. Esiintyvä noin yhden MH-yksikön vaihtelu elastomeeristä johtuen ei ole niin suuri, että se yksin voisi aiheuttaa valmiin sekoituksen hylkäämisen. Hylkäämiseen yhden yksikön muutos voi johtaa ainoastaan jos normaalitaso on jo aivan kontrollirajojen reunalla. Se ei ole myöskään niin suuri, että se aiheuttaisi aiemmin ongelmana olleen selittämättömän MH-tason tippumisen tai nousun. Toisaalta jos prosessissa tapahtuu suotuisia muutoksia ja ne yhdistyvät keskimääräistä alemmaa MH-tasoa tuottavaan elastomeeriin, niin näiden vuorovaikutukseen yhden yksikön muutos voi olla merkittävä. Mikään ei myöskään sulje pois sitä vaihtoehtoa, että vaihtelu olisi suurempaa jollain toisella elastomeerierällä. MH-tulosten perusteella ei ole myöskään mitään viittauksia siihen, että eri tehtailla valmistetut saman kaupanimen elastomeerit poikkeaisivat merkittävästi toisistaan, sillä kumit 3 ja 4 olivat koeajojen mittaan melko tasaväkisiä.

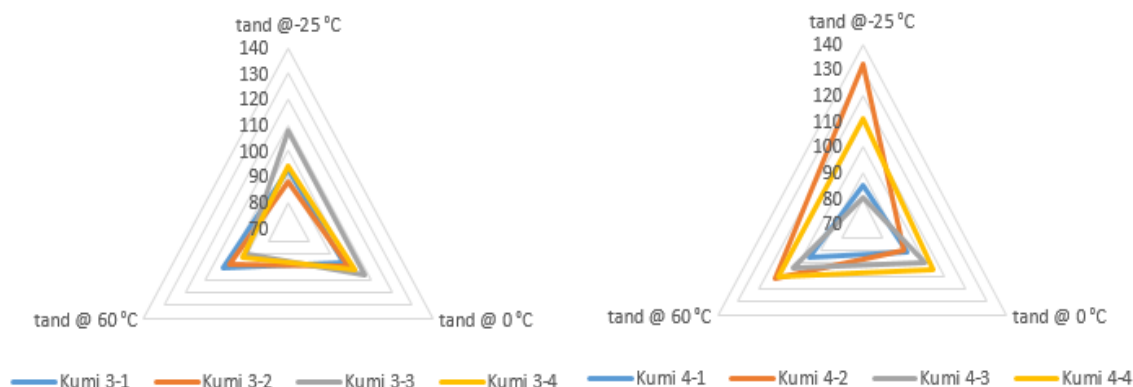
## 8.4 Tan $\delta$ -tulosten vertailu kokeiden välillä

Tan  $\delta$  tulosten perusteella voidaan ennustaa renkaan toimintaa käytännössä. Taulukossa 9 on esitetty tan  $\delta$ :n tuloksia kaikille kokeille kolmessa eri lämpötilassa. Varsinaisista tan  $\delta$ :n arvoista tietyssä lämpötilassa laskettiin keskiarvo, jonka mukaan muodostettiin indeksi. Arvo 100 vastaa keskiarvoa, yli 100 menevä arvo tarkoittaa keskiarvoa parempaa arvoa. Lämpötiloissa -25 °C tan  $\delta$ :n arvo korreloi kulumiskestävyyyden kanssa ja 0 °C se korreloi märkäpidon kanssa. Näissä suurempi tan  $\delta$ -arvo on parempi. Tan  $\delta$ :n arvo lämpötilassa 60 °C korreloi vierintävastuksen kanssa, jolloin pienempi tan  $\delta$ -arvo on parempi, mutta taulukkoon suhde käännettiin siten, että taulukon suurempi arvo tarkoittaa pienempää vierintävastusta. Tan  $\delta$ :n arvoista piirretyt kuvaajat kaikille koeajoille ja referenssikumien vertailulle löytyvät liitteestä C.

**Taulukko 8.** *Tan  $\delta$ :n todelliset arvot ja niitä selkeyttämään tehdyt indeksiarvot kaikille koeajoille renkaan ominaisuuksia kuvaavissa kolmessa eri lämpötilassa.*

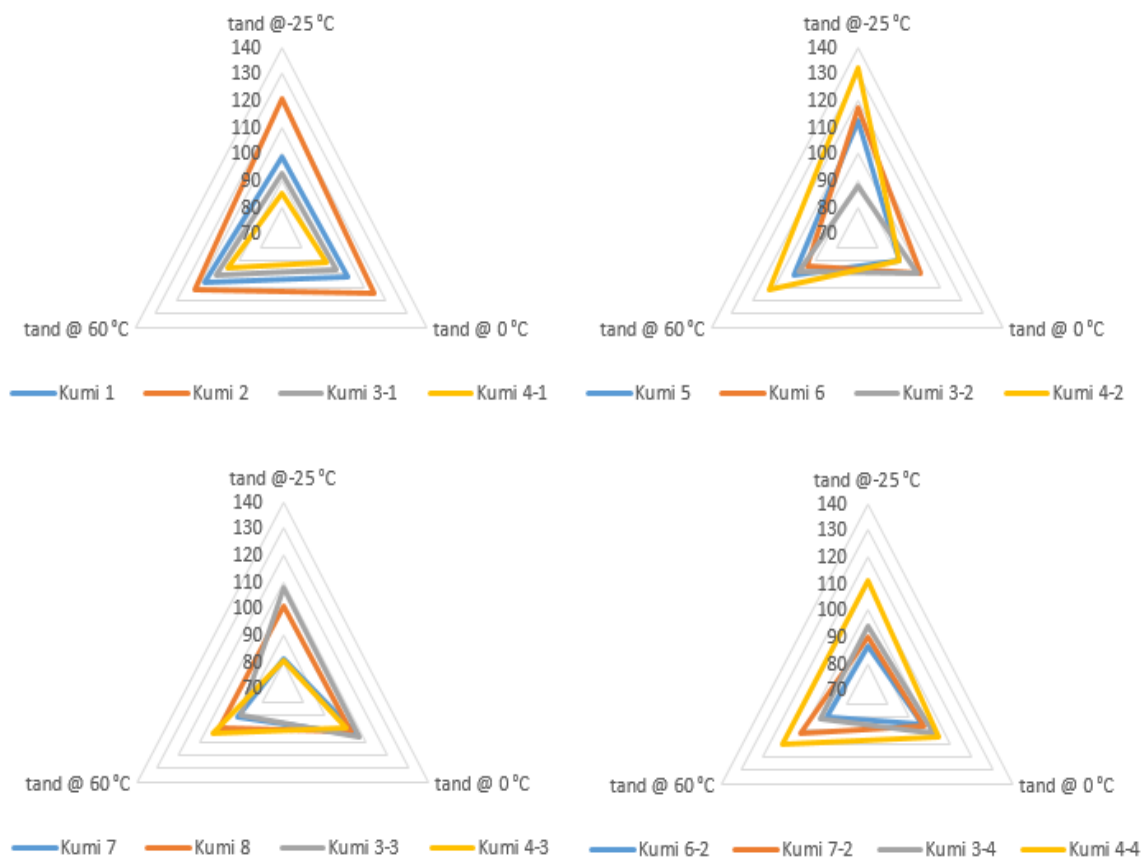
	Indeksit			tan $\delta$ :n arvot		
	@-25 °C	@ 0 °C	@ 60 °C	@-25 °C	@ 0 °C	@ 60 °C
Kumi 1	99	102	106	0,153	0,446	0,122
Kumi 2	121	114	112	0,187	0,499	0,115
Kumi 3-1	93	97	101	0,144	0,422	0,128
Kumi 4-1	85	92	95	0,132	0,400	0,136
Kumi 5	113	90	100	0,175	0,395	0,130
Kumi 6	117	100	94	0,182	0,438	0,138
Kumi 3-2	88	99	98	0,136	0,432	0,132
Kumi 4-2	132	90	112	0,205	0,392	0,114
Kumi 7	81	106	92	0,125	0,461	0,141
Kumi 8	101	103	100	0,157	0,449	0,130
Kumi 3-3	108	107	90	0,167	0,465	0,143
Kumi 4-3	80	100	103	0,124	0,437	0,126
Kumi 6-2	87	96	90	0,134	0,420	0,144
Kumi 7-2	90	97	102	0,139	0,423	0,128
Kumi 3-4	94	102	92	0,146	0,446	0,141
Kumi 4-4	111	105	111	0,172	0,457	0,116

Taulukon 9 arvoja on havainnollistettu kuvissa 26 ja 27, laajempi kolmio indikoi renkaalle parempia ominaisuuksia. Kuvassa 26 on vertailtu referenssikumien 3 ja 4 käytöstä eri koeajoissa. Kumin 3 kohdalla tulokset ovat melko tasaisia. Selvempi poikkeama on ainoastaan koeajon 3 osalta, jossa tan  $\delta$ -arvo kulumiskestävyyttä vastaavassa kulmassa on selvästi muita parempi. Kumin 4 osalta vaihtelu on huomattavan suurta. Kulumiskestävyyttä vastaava kulma vaihtelee välillä 80–132. Kumi 4-2 ja 4-4, jotka erotuvat kulumiskestävyydellään erottuvat myös selvästi pienemmällä vierintävastuksella. Kumin 3 pieni vaihtelu verrattuna kumiin 4 on havaittavissa myös liitteestä C löytyvistä kuvaajista, joissa referenssikumeja on vertailtu koeajojen välillä. Kumin 4 vaihtelu on ollut kumia 3 suurempaa myös MH-tuloksissa sekä kompleksisen moduulin tuloksissa.



**Kuva 26.** Referenssikumien 3 ja 4  $\tan \delta$ -arvoista tehdyt kuvaajat. Kuvassa laajempi kolmio kuvaa renkaan parempia ominaisuuksia.

Kuvassa 27 on esitetty eri koeajojen sisäinen vertailu kokeiden välillä. Kaikkein silmiinpistävin on koeajon 1 kuvaaja (kuvassa vasemmalla ylhäällä), jossa kumi 2:n kolmio erottuu joukosta sulkien sisäänsä kaikki muut kolmiot. Aiemmin kumi 2 erottui joukosta poikkeuksellisen matalalla MH-arvolla. Yhteyttä näiden välille on vaikea vetää, mutta näyttäisi siltä, että kumi 2:sta valmistettu sekoitus on kaikilta renkaalle tärkeiltä ominaisuuksiltaan ollut selvästi joukon paras ilman varsinaisia heikkoja kohtia. Tämän perusteella matalampi MH-tulos ei ainakaan huononna renkaan käyttäytymistä. Toisaalta ei voida vetää johtopäätöstä, että matalampi MH-tulos parantaisi renkaan käytöstä, sillä näin ei ole käynyt kumi 7:n kohdalla, jonka MH-oli myös keskiarvoa selvästi alempi. Koeajon 1 osalta tulokset ovat selkeän näköiset, sillä kaikki sekoitukset olisi helppo laittaa paremmuusjärjestykseen. Kumin 2 lisäksi eniten joukosta erottuu kumi 4, joka koeajoissa 2 ja 4 on käyttäytynyt samankaltaisesti, saaden hyvät arvot kulumiskestävydestä, sekä vierintävastuksesta. Toisaalta koeajoissa 1 ja 3 se käyttäytyy hyvin erilailla. Koska kumia 2 ei testattu kuin kerran, ei yhden tuloksen perusteella kannata vetää liian suuria johtopäätöksiä, sen osoittavat jo kumi 4:n kuvaajat. Mittausten tarkkuutta ja tulosten luotettavuutta ei tässä ole arvioitu sen tarkemmin, sillä jo referenssikumien vaihtelun perusteella olisi kumia 2 lukuun ottamatta vaikea osoittaa yhtä koetta, jonka näiden tulosten perusteella voitaisiin sanoa eroavan muista. Kumi 2 vaatisi uusintakokeita, jotta sen tulokset voitaisiin todentaa. Näin ollen  $\tan \delta$ -arvojen perusteella ei voida sanoa kumin laatu vaihtelun johtuvan elastomeeristä.

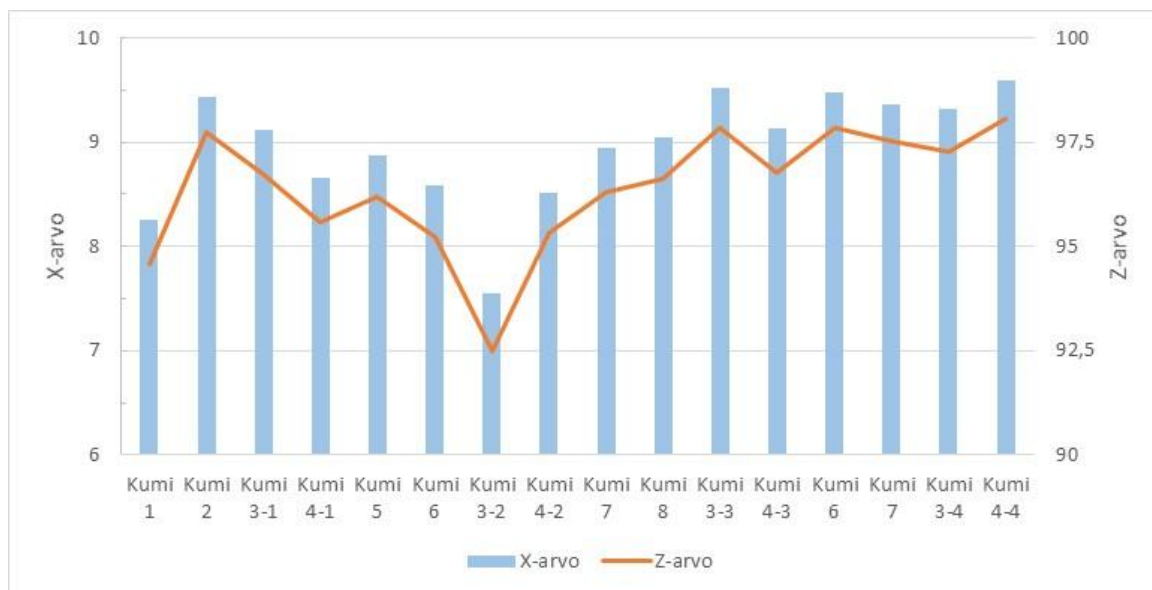


**Kuva 27.** Koeajokohtaisten kokeiden  $\tan \delta$ -arvojen vertailukuvaajat. Koeajo 1 (vas. ylh.), koeajo 2 (oik. ylh.), koeajo 3 (vas. alh.) ja koeajo 4 (oik. alh.).

## 8.5 Dispersiotulokset

Kuten teoriaosassa mainittiin, yksi kumin funktionalisoinnilla tavoiteltavista asioista on täyteainedispersion parantaminen, jolla puolestaan on positiivisia vaikutuksia renkaan suorituskykyyn. Koska tutkittava kumi on funktionalisoitu, niin dispersiotulosten voidaan olettaa olevan hyviä. Dispersiomittaukset suoritettiin aiemmin esitellyllä Dispersi-Tester 3000 -mittalaitteella. Koontinäytteistä vulkanoitiin laboratoriossa nappeja, joista leikattiin näytepaloja mittalaitteelle. Näytteiden mittaaminen mittalaitteella osoittautui hieman hankalaksi, sillä näytettä jouduttiin kääntelemään paljon hyvän mittaustuloksen saamiseksi. Mittaamisen hankaluudesta johtuen vaihtelua haluttiin tasata ja mittauksia yhtä koetta kohden suoritettiin 30.

Mittaustulokset kaikille kokeille on esitetty kuvassa 28. Tarkasteluun valittiin dispersi-  
on X-arvo ja Z-arvo. X-arvon määrittelyyn mittalaite käyttää sen ohjelmistosta löytyviä referenssikumeja. Näissä mittauksissa käytössä oli silikasekoituksille soveltuva 1000-kertainen suurennus, jonka referenssikuvia verrattiin näytteestä otettuun kuvaan. Tämä ohjelma oli aiemmissa kokeissa havaittu kyseiselle reseptille sopivaksi. Z-arvo puolestaan on otetun kuvan valkoisen pinta-alaan perustuva arvo, jonka laskentakaava on esitelty työssä aiemmin.



**Kuva 28.** Kaikkien kokeiden dispersiotulosten X-arvo ja Z-arvo.

Kuvasta 28 nähdään hyvin, kuinka tarkasteluun valitut X-arvo ja Z-arvo korreloivat hyvin keskenään. Koska tilanne on sama hyvin pitkälti kaikilla mittalaitteen antamilla tunnusluvuilla, niin yksinkertaisuuden vuoksi tarkasteluun on valittu vain kaksi.

Tuloksista mikään ei erotu joukosta selvästi paremmalla dispersiolla kuin muut. Kaksi korkeinta palkkia kuuluu kumeille 3-3 ja 4-4. Kyseessä ovat referenssikumit, jotka eivät kuitenkaan kaikissa mittauksissa erotu joukosta muita paremmalla dispersiolla. Lisäksi joukosta selvästi huonoimpana erottuva kumi 3-2 on myös referenssikumi, joten referenssikumien vaihtelu koeajojen välillä on jälleen kerran ollut suurta. Koska referenssikumit vaihtelevat arvoiltaan laajasti ja yksikään elastomeerierä ei selvästi erotu joukosta, voidaan todeta, että dispersion vaihtelu näissä koeajoissa ei ole johtunut elastomeerierästä.

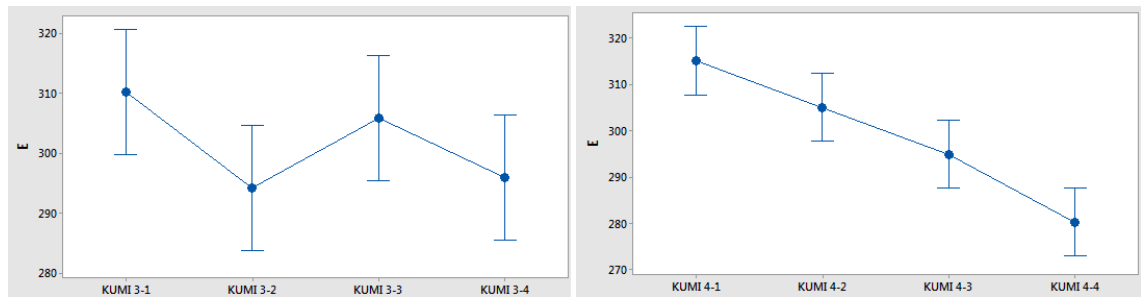
Elastomeerin laatu vaihtelun aiheuttamat erot dispersiossa olisivat oletettavasti melko pieniä. Dispersion mittaamiseen käytetyn laitteen kyky erottaa hyvin pienet erot dispersiossa ovat kyseenalaiset, kun otetaan huomioon mittaamiseen liittyvät hankaluudet. Mittauksia tehdessä mittalaite ei aina tuntunut saavan kunnan valaistusta näytteen pinnalle, jolloin ongelmana on, että ei saada hyvää kuvaa näytteen pinnasta. Jos kuva jää liian tummaksi, niin työn tekijän arvion mukaan dispersiotulokset muodostuvat paremmiksi. Näytteen asettelu mittalaitteeseen oli tarkkaa ja syypää tähän lienee näytteen leikkaus, jossa näytteen pintaa ei saada leikattua täydellisen tasaiseksi ja pienet kallistukset saattavat ohjata valoa väärään suuntaan.

## 8.6 Vetokoetulokset ja kovuustulokset

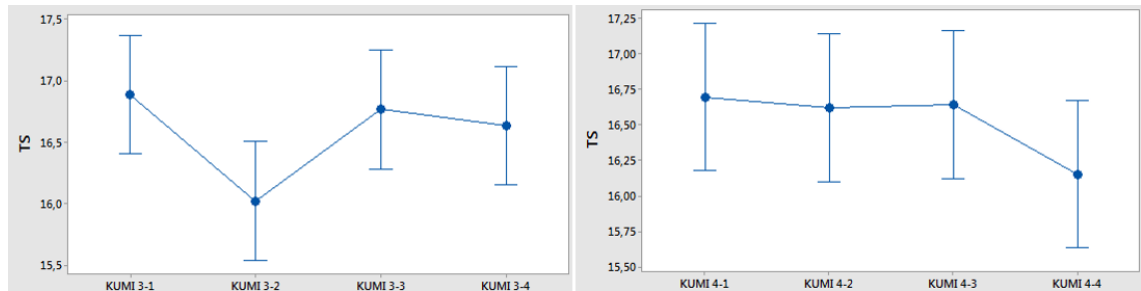
Kuvissa 29–33 on esitetty vetokoetuloksia ja kovuustulokset kaikista työn koeajoista. Kuvissa esiintyvä E tarkoittaa murtovenymää ja sen yksikkö on prosenttia. Kuvien TS

viittaa vetolujuuteen ja sen yksikkö on MPa. Kovuuden yksikkö on ShA. Paljon laadunvalvonnassa käytettyä 300 % moduulia ei valittu tarkasteluun, koska monet kokeista eivät venyneet 300 % asti ja jos venyneitä sauvoja oli vain muutama, niin se vääristää keskiarvoa. Tuloksille tehtiin sama varianssianalyysi kuin MH-tuloksille kappaleessa 8.3. Mittauksia tehtiin 9 kappaletta yhtä koetta kohden. Kuvaajina käytetään Minitab-ohjelman valmiita kuvaajia, jotka sisältävät 95 % luottamusvälin.

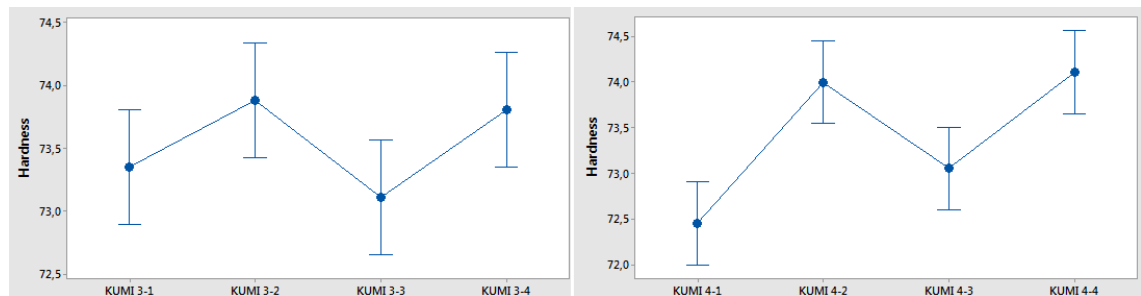
Kuvassa 29 on esitetty referenssikumien välinen vertailu valittujen suureiden mukaan. Kumin 3 kohdalla tulokset ovat olleet siinä mielessä tasaisia, että keskiarvot ovat samat 95 % todennäköisyydellä. Kumin 4 kohdalla keskiarvojen vaihtelu on suurempaa ja sekä sen murtovenymä, että kovuus heittelee todella paljon. Murtovenymä vaihtelee välillä 280–315 %. Kovuus vaihtelee kumilla 4 välillä 72,5–74,1 ShA. Kumille 3 nämä välit ovat 294–310 % ja 73,1–73,9 ShA. Jälleen kerran kumin 4 tuloksista nähdään, että samalla elastomeerillä tulokset voivat vaihdella paljon. Toisaalta kumilla 3 vaihtelu on pienempää, mikä on havaittu jo muissakin tuloksissa.



a) Referenssikumien 3 (vas.) ja 4 (oik.) murtovenymän vertailu koeajojen välillä. Murtovenymän yksikkö on %.



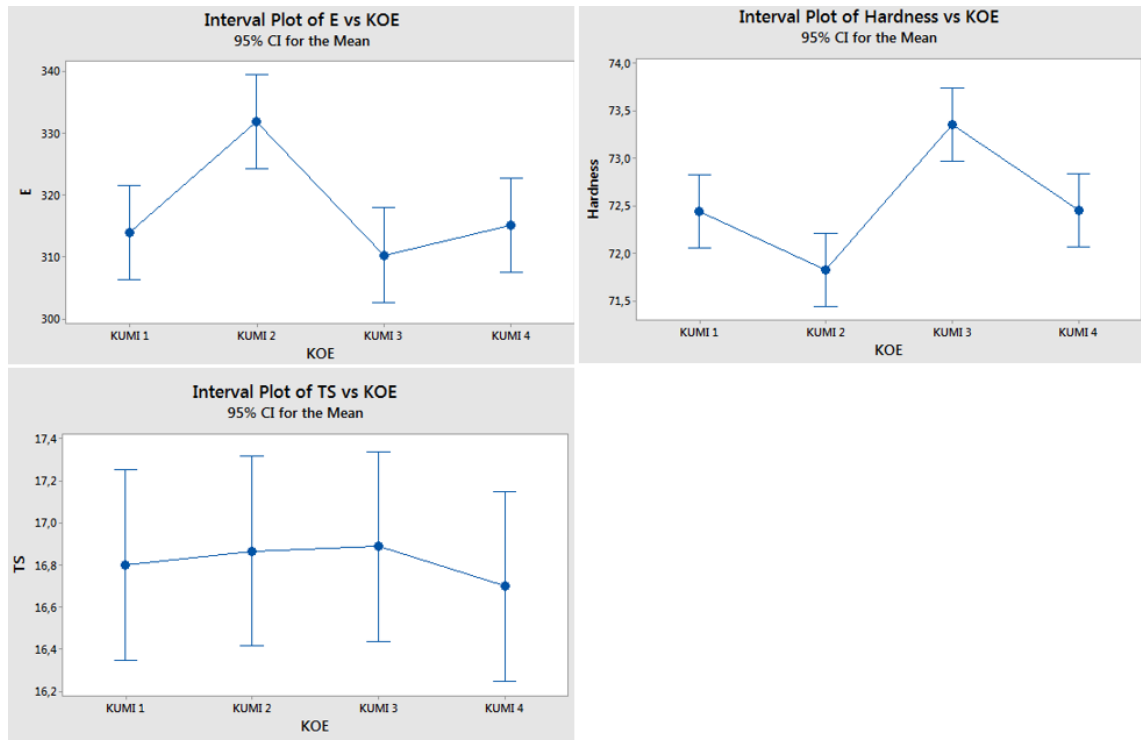
b) Referenssikumien 3 (vas.) ja 4 (oik.) vetolujuuden vertailu koeajojen välillä. Vetolujuuden yksikkö on MPa.



c) Referenssikumien 3 (vas.) ja 4 (oik.) kovuuden vertailu koeajojen välillä. Kovuuden yksikkö on Sha.

**Kuva 29.** Vetokoe- ja kovuustulokset referenssikumeille kaikista koeajoista.

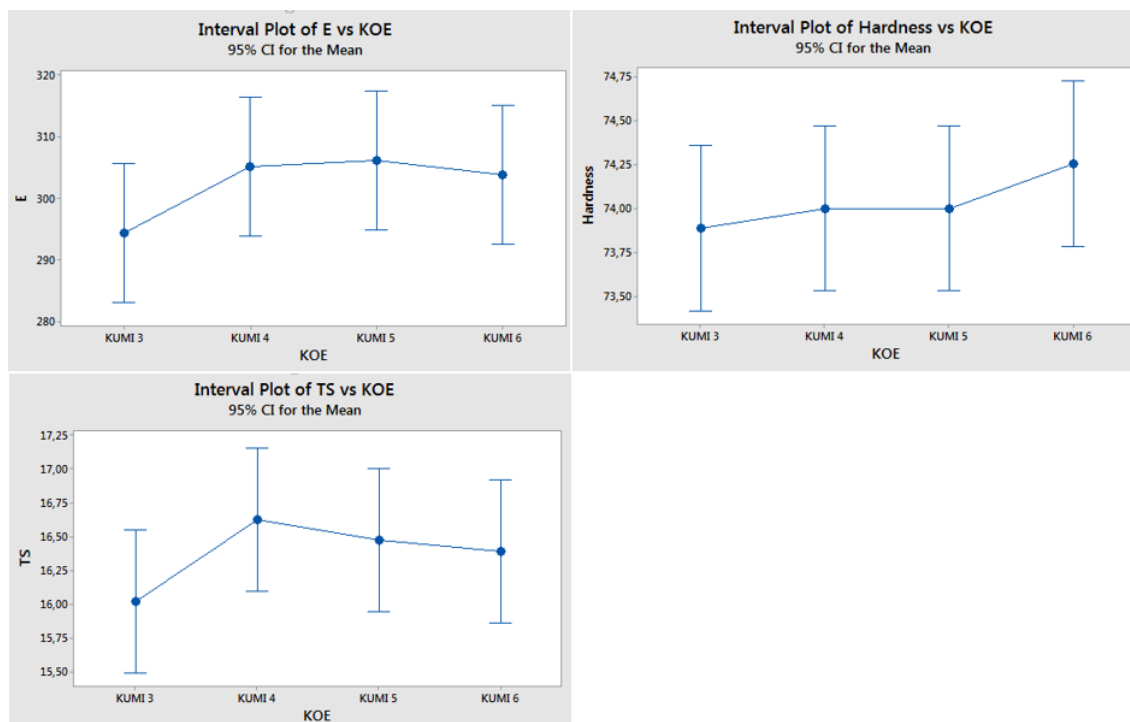
Kuvassa 30 on esitetty vetokoe- ja kovuustulokset koeajolle 1. Tuloksissa kumi 2 erottuu suurimmalla murtovenymällään. Kumi 2 erottui myös  $\tan \delta$ -arvojen vertailussa joukon parhaana kaikki koeajot huomioiden, ja murtovenymältään se on myös selvästi joukon suurin 332 % keskiarvolla. Kaikki koeajot huomioiden seuraavaksi suurin murtovenymän keskiarvo, 315 %, on kumi 4:n koeajossa 1. Kumi 2 erottuu myös pienimmällä kovuudella, 71,8. Tämä on kaikki koeajot huomioon ottaen pienin kovuuden keskiarvo. Kumin 2 kohdalla ei voida kuitenkaan vetää liian pitkälle meneviä johtopäätöksiä, sillä se vaatisi toistokoetta. Edelleen koontinäytteen ongelmana on se, että koontinäytteen kokoamisesta syntyvää virhettä ei tiedetä.



**Kuva 30.** Vetokoe- ja kovuustulokset koeajolle 1.

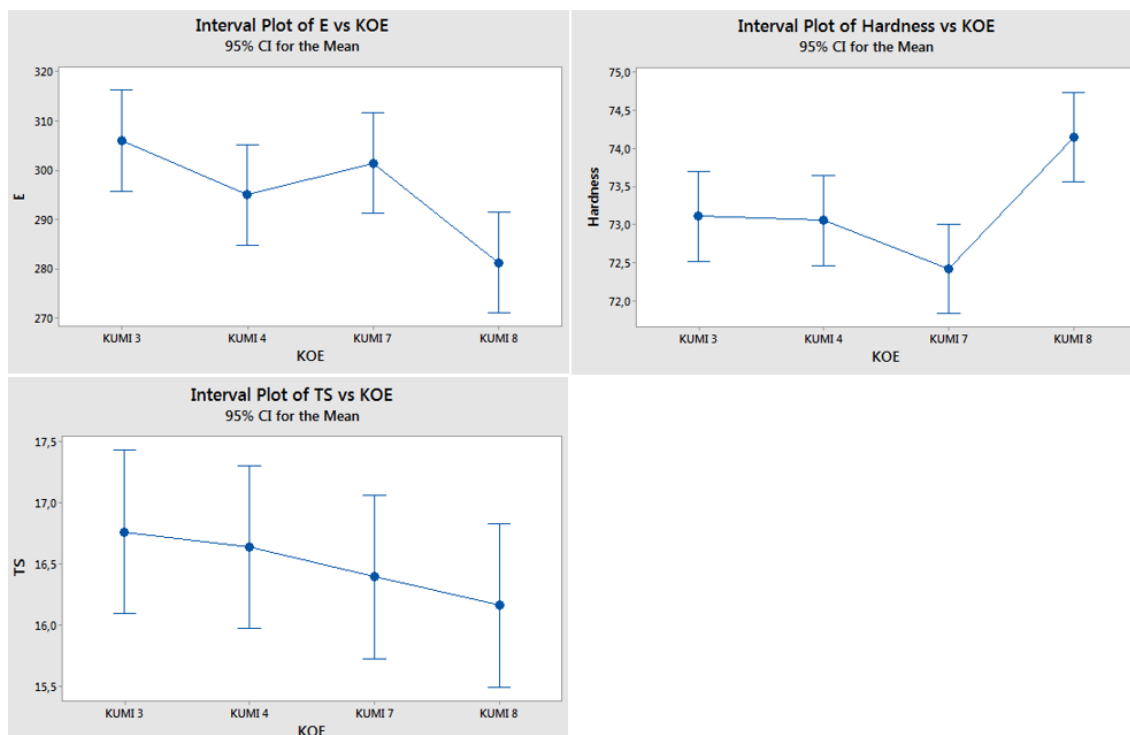
Koeajon 2 tuloksissa (kuva 31) ei ole selviä poikkeamia. Murtovenymän kohdalla kumi 3 poikkeaa hieman joukosta, mutta ei riittävästi, että keskiarvoja voitaisiin valitulla luotamustasolla pitää edes erisuurina. Myöskään kovuuden tai vetolujuuden osalta selkeitä poikkeamia ei löydy. Kumi 3, joka tämän koeajon mittauksissa poikkeaa hieman joukosta alemmalla murtovenymällä ja vetolujuudella, ei osoita samanlaista käytöstä koeajossa 1, joten sen vaihtelun aiheuttavat muut syyt kuin elastomeeri itsessään.





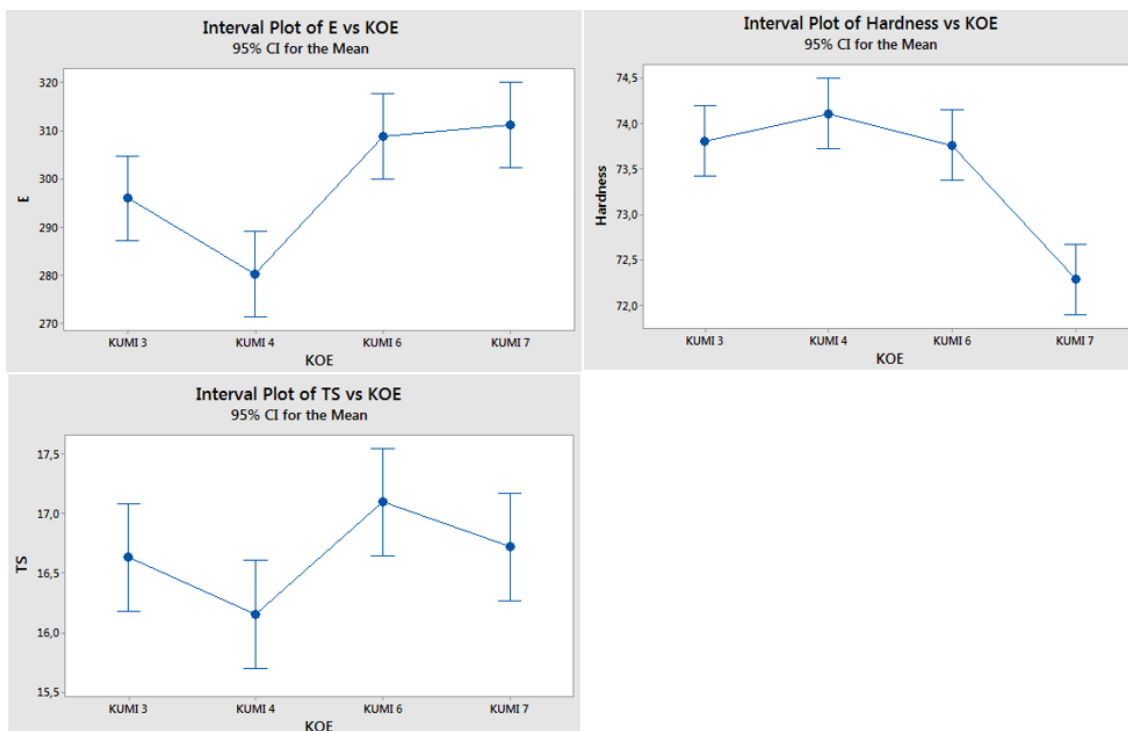
**Kuva 31.** Vetokoe- ja kovuustulokset koeajolle 2.

Koeajon 3 vetokoe- ja kovuustulokset löytyvät kuvasta 32. Kumi 8 erottuu koeajon 3 kumeista murtovenymän ja kovuuden osalta. Murtovenymä sille on vain 281 % ja kovuus 74,1 ShA. Molemmat tulokset edustavat kaikki koeajot huomioon ottaen ääripäitä. Yhtäläisyyttä on kumiin 2 siinä mielessä, että myös se erottui joukosta näissä kahdessa, mutta toisen ääripään arvoilla. Näyttäisi siltä, että suuri murtovenymä tarkoittaa pienempää kovuutta. Työhön liittyvä tärkeä kysymys on kuitenkin se, että johtuvatko kumiin 8 poikkeavat tulokset elastomeeristä. Ilman lisätutkimuksia tätä ei voida varmistaa. Ottaen huomioon, että kumi 4:n koeajossa 4 saavuttama murtovenymän keskiarvo on 280 %, kun se parhaimmillaan on 315 % koeajossa 1, niin kumi 8:n arvot tässä koeajossa voivat selittyä normaalivaihtelulla ja sattumalla, jota liittyy esimerkiksi koontinäytteen keräämiseen.



**Kuva 32.** Vetokoe- ja kovuustulokset koeajolle 3.

Koeajon 4 vetokoe- ja kovuustulokset ovat kuvassa 33. Kumi 4 erottuu pienellä murtovenymällään ja sillä on myös koeajon suurin kovuus. Kovuudessa se ei kuitenkaan erotu yhtä selvästi kuin murtovenymässä. Kumi 4:n murtovenymä on 280 % ja kovuus 74,1 ShA, eli käytännössä identtiset arvot kumin 8 kanssa koeajossa 3. Mielenkiintoisin poikkeama on kumi 7:n kovuus, joka on selvästi joukon alin. Kumi 7:n kovuus on ollut joukon alin myös koeajossa 3 ja se on aiemmin poikennut muista MH-tulosten perusteella, jolloin sen MH-arvo oli alempi kuin muiden. Kumin 7 kovuudet ovat olleet 72,4 ShA ja 72,3 ShA. Myös kumi 2, joka erottui matalimmalla MH-tuloksella, erottui myös matalalla kovuudella, kovuuden ollessa 71,8 ShA. MH:n ja kovuuden korrelaatio ei ole kuitenkaan työn aiheena. Jos MH:n ja kovuuden todettaisiin korreloivan, niin myös kappaleessa 8.3 esitetyt perustelut sille, että kumi 7:n kohdalla elastomeeri on saattanut olla osallisena laadun vaihteluun, pätevät myös tässä kappaleessa. Kuvaa 32 katsottaessa voidaan kuitenkin todeta, että varianssianalyysin mukaan kumi 7 kovuuden keskiarvo ei ole merkittävästi poikennut kumien 3 ja 4 keskiarvosta.



**Kuva 33.** Vetokoe- ja kovuustulokset koeajolle 4.

## 8.7 Elastomeerin ominaisuudet ja sekoituksen Mooney-viskositeetti

Työn aiheena oli tutkia, aiheuttaako kumireseptissä käytettyä funktionaalinen SSBR-elastomeeri laatuvaihtelua valmiissa sekoituksessa ja sen prosessoinnissa. Jos vaihtelua löytyy, on seuraava askel tutkia itse elastomeeriä ja miettiä, mikä vaihtelun voi aiheuttaa. Tässä työssä elastomeeria ei tutkittu erityisen tarkasti. Taulukossa 10 on esitetty tiedot, mitä elastomeeristä tämän työn puitteissa selvitettiin. Vinyyli-, styreeni-, ja öljypitoisuudet ovat toimittajan mittaamia, eikä näitä ole varmistettu omilla mittauksilla. Viimeisenä elastomeerin ominaisuutena oleva Mooney viskositeetti on mitattu tehtaan laadunvalvonnan yhteydessä. Mooney-tulokset ovat keskiarvo, jonka takana on vaihteleva määrä mittauksia, joita saattaa olla kahdesta viiteen. Kumille 1 ei mitattu Mooney viskositeettia, koska ennen mittauksia se ehti loppua. Valmiille sekoitukselle tehtyjä Mooney-mittauksia koetta kohden on vain yksi. Pieni tehtyjen mittausten määrä selittyy työn tekijän laboratorion henkilökunnalle antamalla puutteellisella ohjeistuksella.

**Taulukko 9.** Tutkitun elastomeerin ominaisuudet ja valmiin sekoituksen Mooney viskositeetti.

	Elastomeerin ominaisuudet				Sekoituksen ML 1+4
	vinyyli-%	styreeni-%	öljyn määrä (%)	ML 1+4	
Kumi 1	38,6	35,2	26,2	-	87,9
Kumi 2	38,7	35,2	26,6	90	83,4
Kumi 3-1	39,8	35,5	27,5	83,1	86,8
Kumi 4-1	38,7	34,7	27,5	86,4	87,7
Kumi 5	39,3	35,3	27,6	85,4	91,7
Kumi 6	39,7	35,4	27,5	85,5	88,2
Kumi 3-2	39,8	35,5	27,5	83,1	86,4
Kumi 4-2	38,7	34,7	27,5	86,4	87,7
Kumi 7	39,5	35	27,3	84,3	89,6
Kumi 8	39,3	35,2	27,9	85,6	90,5
Kumi 3-3	39,8	35,5	27,5	83,1	85,8
Kumi 4-3	38,7	34,7	27,5	86,4	92,1
Kumi 6	39,7	35,4	27,5	85,5	87
Kumi 7	39,5	35	27,3	84,3	86,5
Kumi 3-4	39,8	35,5	27,5	83,1	84,4
Kumi 4-4	38,7	34,7	27,5	86,4	82,4
<b>ka.</b>	39,3	35,2	27,4	85,2	87,4
<b>minimi</b>	38,6	34,7	26,2	83,1	82,4
<b>maksimi</b>	39,8	35,5	27,9	90	92,1

Kaikille taulukossa 10 esitetyille elastomeerin ominaisuuksille on määritetty rajat, joiden sisällä arvojen tulee olla. Koska valmistuserät on ylipäänsä lähetetty tehtaalle, niin ne luonnollisesti täyttävät spesifikaation asettamat ehdot. Vinyylipitoisuuden osalta suurta vaihtelua ei esiinny. Styreenipitoisuus ääripäät kuuluvat referenssikumeille 3 ja 4. Koska näiden aiemmat mittaustulokset ovat olleet hyvin ristissä keskenään, niin tämän vaihtelun ei voi olettaa olevan merkittävää. Öljyn määrä kumeilla 1 ja 2 on noin yhden prosentin pienempää kuin kaikilla muilla kumeilla. Kumin 2 kohdalla myös Mooney viskositeetti on selvästi muita korkeampi.

Valmiin sekoituksen Mooney viskositeetti mitattiin vain kerran ja tuloksille ei kannata antaa liikaa painoarvoa, koska mittauksen luotettavuutta ei pystytä arvioimaan. Nämä ovat ainoat tässä työssä tehdyt mittaukset, jossa ei ole käytetty koontinäytettä, vaan näytteitä on otettu vain yksi ja mitattu se. Tämä on myös seikka, joka tuo eroa muihin tehtyihin mittauksiin. Vaihtelu tuloksissa on melkein kymmenen yksikköä, tosin sekä minimi, että maksimi kuuluvat referenssikumille 4, joten ero ei ole voinut tulla elastomeeristä. Referenssikumille 3 vaihtelu on tosin pienempää, minimin ollessa 84,4 ja maksimin 86,8. Jälleen siis kumin 4 vaihtelu on selvästi suurempaa kuin kumin 3. Pintalinjan tuloksissa hyvällä prosessoitavuudellaan erottunut kumi 6 ei näissä tuloksissa erotu joukosta. Myös kumi 4 oli hyvin prosessoituvaa ja sen Mooney viskositeetti vaih-

telee paljon. Kumi 7 erottui MH-tuloksissa, mutta ei erotu näissä tuloksissa. Kumi 2, joka erottui hyvillä dynaamisten mittausten arvoillaan, erottuu näissä tuloksissa korkeammalla elastomeerin ja matalahkolla valmiin sekoituksen Mooney viskositeetilla. Kumin 2 kohdalla elastomeerin Mooneymittaus on suoritettu viisi kertaa. Epävarmuutta tulokseen tuo se, että ei tiedetä kuinka paljon Mooney viskositeetti voi vaihdella lavan tai erän sisällä. Koska näytepala on melko pieni, niin kyse voi olla pelkästä sattumasta. Jos haluttaisiin todeta elastomeerin Mooneyn vaikutus dynaamisten mittausten tuloksiin, niin se vaatisi lisätutkimusta.

## 9. YHTEENVETO

Työn aiheena oli selvittää, esiintyykö kumireseptin pääraaka-aineena käytettävässä funktionaalisessa SSBR elastomeerissä laatuvaihtelua, joka aiheuttaa vaihtelua valmiin sekoituksen ominaisuuksissa tai prosessoitavuudessa. Työssä testattiin kahdeksaa eri valmistuserää, joista valmistettuja kumisekoituksia testattiin laboratoriossa, sekä arvioitiin niiden prosessoitavuutta. Työn aiheen kannalta on olennaista keskittyä mittaustuloksissa esiintyneisiin selviin poikkeamiin ja arvioida, voivatko ne johtua elastomeeristä. Taulukkoon 11 on kerätty kooste tehdyistä mittauksista ja niissä esiintyneistä selvistä poikkeamista.

**Taulukko 10.** Kooste joukosta selvästi erottuvista tuloksista kaikki mittaustulokset huomioiden.

	Koe	Poikkeavuus
Sekoitustapahtuma	Kumi 6-2	Sekoituksen 1-vaiheen vääntökäyrän poikkeuksellinen käytös
Pintalinja	Kumi 1	Ei kestänyt 16 rpm ruuvinopeutta
	Kumi 6-1	Kesti 19 rpm hyvin
	Kumi 4	Kesti 19 rpm ruuvinopeuden kolmessa neljästä koeajosta
Reometri	Kumi 2	Matala maksimi
	Kumi 7	Matala maksimi
DMTA	Kumi 2	Selvästi parhaat $\tan \delta$ :n arvot
Vetokokeet	Kumi 2	Murtovenymältään selvästi korkein ja kovuudeltaan alhaisin
Elastomeeri	Kumi 2	Joukon pienin öljyn määrä
	Kumi 2	Elastomeerin Mooney viskositeetti selvästi suurin
Mooney	Kumi 4-3	Suurin valmiin sekoituksen Mooney viskositeetti

Sekoitustapahtuman ajalta on tarjolla monipuolisesti dataa, josta tässä työssä arvioitiin roottoreiden vääntöä ja kumimassan lämpötilaa ajan funktiona. Tarkoitus sekoitustapahtuman arvioinnissa oli selvittää, millaista vaihtelua siinä esiintyy panosten ja erien välillä. Jos sekoitustapahtuma ei toteudu kaikille kokeille samalla tavalla, niin se voi vaikuttaa muihin työn tuloksiin. Tulokset sekoitustapahtuman osalta olivat vaihtelevia. Koeajossa 1 kaikkien kokeiden käyrät olivat lähes identtisiä, kun muissa koeajoissa vaihtelua alkoi esiintyä enemmän. Eniten vaihtelua aiheutti sekoitusohjelman a-vaiheen ensimmäinen sekoitusaskel, jolla lisätään kaikki elastomeeri, sekä osa täyteaineesta. Selvin tässä esiintynyt poikkeama oli koeajossa 4 kumilla 6, jolla vääntö ei tässä kohtaa noussut yhdenkään panoksen kohdalla. Muilla kokeilla vääntöpiikin puuttumista esiintyi satunnaisesti. Vääntöpiikin puuttuminen ensimmäisestä askeleesta voi aiheuttaa muutoksia myös myöhemmissä sekoitusvaiheissa, joka näkyy siinä, että käyrät eivät sivua

toisiaan. Tärkein sekoitustapahtuman arvioinnista saatu tieto oli, että siinä on esiintynyt vaihtelua ja se saattaa siten aiheuttaa vaihtelua myös mittaustuloksissa.

Kokeiden prosessoitavuutta arvioitiin pintalinjalla kokeilemalla niiden käyttäytymistä reseptinopeudella. Reseptinopeudella viitataan ekstruusioruuvien pyörimisnopeuteen, joka renkaan pinnalle tällä reseptillä on 19 rpm. Tutkitulle sekoitukselle tyypillinen ongelma on, että joskus se kestää reseptinopeuden, mutta joskus ei. Vaihtelu aiheuttaa tuotannolle hankaluuksia. Koeajoissa löytyi kaksi selvää poikkeamaa, kumit 1 ja 6. Kumi 1 ei kestänyt pintalinjalla edes 16 rpm:n nopeutta, vaan nopeutta olisi pitänyt laskea entisestään. Kumia 1 ei kuitenkaan testattu uudestaan, koska sitä ei ollut enää saatavilla uusiin kokeisiin ja näin ei voida suoraan sanoa eron johtuneen elastomeeristä. Kumi 6 poikkesi joukosta siten, että se kesti ensimmäisellä kerralla 19 rpm:n nopeuden erinomaisesti. Kumille 6 tehdyssä toistokokeessa se ei kuitenkaan kestänyt 19 rpm:n ruuvinopeutta alkuunkaan ja tämä viittaisi siihen, että ero ei ollut elastomeerissä. Kumin 6 kohdalla elastomeerin vaikutusta ei kuitenkaan voida suoraan sulkea pois, koska toistokokeessa kumin 6 sekoitustapahtuma oli niin poikkeava, että sillä on saattanut olla vaikutusta prosessoitavuuteen. Ongelmana pintalinjalla oli sekoituksen ”kiehumisen”, joka todennäköisesti aiheutuu kun kumissa vielä reagoimaton silaani silanoituu, jolloin vapautuu alkoholia, jolla puolestaan on matala kiehumispiste. Toistokokeet tehtiin kumille 6 ja 7, joista kumi 6 valittiin prosessoitavuutensa takia. Kumin 6 täysin erilainen käytös toistokokeessa voi selittyä sekoitustapahtumalla ja siksi toistokoe menettää arvonsa. Yhden koeajon perusteella ei elastomeeristä voida vetää johtopäätöksiä puoleen tai toiseen, mutta tiedetään suurenkin prosessista aiheutuvan vaihtelun olevan mahdollista. Referenssikumien osalta vaihtelua oli myös havaittavissa. Kumi 3 ei kestänyt 19 rpm:n nopeutta kuin yhdessä koeajossa, kun taas kumi 4 kesti sen kaikissa paitsi ensimmäisessä koeajossa. Referenssikumien perusteella näyttäisi siltä, että kumi 4 kesti paremmin kuin kumi 3, mutta vahvaa johtopäätöstä tästä ei vielä voi tehdä, osittain koska ei ymmärretä miksi ja osittain koska otoskoko on vielä suhteellisen pieni.

Vaikka tämän työn perusteella ei pystytä toteamaan elastomeerin valmistuserän aiheuttavan ongelmia prosessoinnissa, niin se ei tarkoita, ettei näin voisi silti käydä. Tässä työssä on tutkittu vain kahdeksaa erää ja on mahdollista, että laatu näiden välillä ei ole vaihdellut paljoa. Voi myös olla, että lähestytään ongelmaa väärältä kantilta. Jos prosessoitavuuden ongelmilla viitataan liian matalaan ajonopeuteen, ovat ne oletettavasti kytköksissä silaaniin. Pitää ymmärtää mekanismi kiehumiselle pintalinjalla. Onko kiehumisen syytä reagoimaton silaani? Paljonko reagoimatonta silaania pitää olla, jotta se aiheuttaa kiehumista pintalinjalla? Miksi silaani ei ole reagoinut, vaikka eilen samaa ongelmaa ei ollut? Mikä käynnistää reaktion pintalinjalla? Jos tunnettaisiin mekanismi tarkkaan ja voitaisiin vielä mitata sitä, niin sen jälkeen olisi parempi mahdollisuus todentaa syyllinen. Jos elastomeeri haluttaisiin todeta syylliseksi prosessoitavuuden ongelmiin, niin tulisi ymmärtää sen yhteys kiehumisen mekanismiin. Lisäksi pitäisi olla

keinot mitata elastomeeriä itseään niin, että mittaustulokset voidaan yhdistää tunnettuun kiehumisen mekanismiin.

Reometrimittauksissa saatiin viitteitä siitä, että elastomeeri olisi voinut aiheuttaa arvojen vaihtelua. Joukosta erottuivat kumit 2 ja 7, joiden maksimi oli selvästi muita kokeita matalampi. Matalan maksiminsa vuoksi kumi 7 valittiin toistokokeisiin, jotka vahvistivat epäilystä elastomeerin vaikutuksesta tuloksiin. Referenssikumeille määriteltiin yksittäisille koeajoille MH-tulosten keskiarvon 95 % luottamusvälit. Tämän jälkeen saatuja luottamusvälejä tarkasteltiin ja poimittiin joukosta alarajan minimi ja ylärajan maksimi. Menetelmä ei edusta mitään matemaattista mallia, mutta työn tekijän mielestä se kuvaa hyvin väliä, jossa MH-arvo referenssikumeille on kaikki muut mahdolliset muututjat huomioiden vaihdellut. Muita muuttujia ovat esimerkiksi sekoitustapahtuman erot ja muiden raaka-aineiden muutokset. Sama käsittely tehtiin kumille 7, huomioiden sen mittaustulokset molemmista koeajoista. Kumille 7 saatu väli, jossa MH-arvo vaihtelee, ei mene päällekkäin kummankaan referenssikumien välin kanssa. Myöskään kumi 2:n MH-arvo ei mahdu referenssikumien vaihtelun alueelle, mutta sille koetta ei toistettu, joten on parempi keskittyä kumiin 7. Koska kumpikaan referenssikumeista ei neljässä koeajossa koskaan saanut yhtä matalaa MH-arvoa kuin kumi 7 kaksi kertaa, voidaan epäillä tämän vaihtelun aiheutuneen elastomeeristä. Epäily saa vahvistusta vielä siitä, että lähes kaikissa muissa mittaustuloksissa referenssikumien tulokset vaihtelivat tuloskaalan ääripäissä, mutta MH-tuloksissa näin ei käynyt. Työssä elastomeerierän vaikutuksen MH-tulokseen arvioidaan olevan noin 0,8–1,2 yksikköä. Vaikutus on suuruudeltaan sellainen, että se ei yksin selitä suurta MH-arvon vaihtelua, koska jo mittaustavassa ja näytteenkäsittelyssä on omat vaihtelunsa. Jotta tämän työn aikana havaittu elastomeerin vaikutus realisoituisi selvänä MH-arvon vaihteluna, tarvitsisi se lisäksi muita MH-arvoon vaikuttavia tekijöitä, joiden vuorovaikutus voisi aiheuttaa selvän tason muutoksen.

Sekoitusosaston kannalta selvästi tärkeimmät vasteet ovat MH-arvo ja käytös pintalinjalla. Ja niiden pohtimiseen on myös käytetty tässä työssä eniten aikaa. Renkaan ominaisuuksista tietoa antavat erityisesti dynaamisten mittausten tulokset. Taulukosta 11 huomataan, että kumi 2 on erottunut joukosta sekä dynaamisissa mittauksissa, että vetokokeissa. Vetokokeissa kumi 2:lle mitattiin selvästi korkein murtovenymä, mikä saattaa olla myös yhteydessä mallikkaisiin dynaamisiin tuloksiin. Dynaamisissa tuloksissa kumi 2:n  $\tan \delta$ :n arvot enteilivät, että se antaisi renkaalle parhaat ominaisuudet. Kumi 2:lle ei kuitenkaan tehty toistokoetta ja siksi johtopäätösten tekeminen vaatisi lisätodisteita. Lisäksi prosessin muulla vaihtelulla näyttäisi olevan suuri vaikutus myös näihin tuloksiin, mikä on nähtävissä referenssikumien arvojen vaihtelusta laajalla skaalalla. Kumi 2 oli ainoa, joka erottui elastomeerin ominaisuuksissa, joissa sen öljyn määrä oli muita pienempi, sekä Mooney viskositeetti suurempi. Öljyn määrä ja Mooney viskositeetti saattavat selittää toisensa, mutta niiden on vaikea nähdä selittävän hyviä dynaamisia ominaisuuksia ja matalaa MH-arvoa. Muista tuloksista dispersiotuloksien sisällä refe-



renssikumien arvojen vaihtelu oli niin suurta, että mikään muu koe ei erottunut joukosta. Valmiin sekoituksen Mooney viskositeetissa kumi 4-3 erottui joukosta. Koska kyseessä on referenssikumi, niin tulos viittaa siihen, että vaihtelu elastomeeristä huolimatta oli laajaa.

Työtä voidaan pitää onnistuneena, mutta sen suorituksessa olisi joitain asioita voinut tehdä myös paremmin. Työ onnistui, koska se vastaa sille asetettua tavoitetta, selvittää vaihteleeiko elastomeerierän laatu vai ei? Tavoite oli vakioida kaikki ympäristössä niin hyvin kuin mahdollista, jotta elastomeerierä olisi ainoa muuttuja. Osan raaka-aineista vakioiminen pitkällä aikavälillä on lähes mahdotonta. Suurin virhe työn suorituksessa oli, että toista pääraaka-aineena käytettyä elastomeeriä ei vakioitu, mutta virhe pyrittiin huomiomaan tuloksia käsiteltäessä. Työn suorittaminen sujui hyvin, mutta jo ennen työn aloittamista oli tiedossa, että ilman selkeitä laatuvaihteluja elastomeerierän vaikutuksen havaitseminen tulisi olemaan vaikeaa. Työ voisi myös olla onnistuneempi, jos käytössä olisi enemmän keinoja ja osaamista itse elastomeerin tutkimiseen. Pelkän laatu vaihtelun havaitseminen ilman yhteyttä elastomeerin ominaisuuksiin jättäisi tuloksen joka tapauksessa hieman vajaaksi, ilman syvempää ymmärrystä.

Työn lopputuloksena voidaan pitää sitä, että merkittäviä laatu vaihteluja elastomeerierien välillä ei pystytty todentamaan. Tulos voi johtua siitä, että elastomeerin laatu ei vaihtelee merkittävästi, tai siitä, että näitä huonoja eriä ei osunut tutkittuun joukkoon. Joka tapauksessa työn tulokset eivät rohkaise mittavaan jatkotutkimukseen. Jatkossa toimenpiteet voisivat olla sellaiset, että jos sekoituksella kohdataan selvää laatu vaihtelua, niin pystyttäisiin jäljittämään käytetty elastomeerierä. Kaikkia käytettyjä elastomeerieriä tulisi varastoida vähintään yhden paalin verran, jotta pystyttäisiin tutkimaan elastomeeriä jälkikäteen. Jälkitutkimuksissa elastomeeriä pitäisi varautua tutkimaan monipuolisesti käytettävissä olevilla menetelmillä ja selvittämään, eroaako se jotenkin muista eristä. Jos elastomeerien väliltä ei löydetä eroa, niin ollaan aina tilanteessa, jossa on lukemattomia muuttujia sotkemassa johtopäätöksiä. Toisaalta jos elastomeerien väliltä ei löydetä eroa, ei pystytä oppimaan mitään. Elastomeereistä olisi mielenkiintoista selvittää esimerkiksi funktionalisoinnin määrää ja sitä, jakaantuuko se tasaisesti erän sisällä ja erien välillä.

## LÄHTEET

- Barlow, F. (1993). Rubber Compounding: principles, materials, and techniques, 2<sup>nd</sup> edition, Marcel Dekker Inc, 294 sivua.
- Berkemeier, D. (2012) Internal Mixer – Configuration and Design. Teoksessa: Limper, A (ed). *Mixing of Rubber Compounds*. Munich and Cincinnati, Hanser Publications.
- Donnet, J-B & Custodero, E. (2013) Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers. Teoksessa: Erman, B, Mark, J.E. & Roland, C.M. (eds). *The Science and Technology of Rubber*. USA and UK: Elsevier.
- Chemical Weekly. (2009) Styrene Butadiene Rubber: A Techno-commercial Profile. 27. Elokuuta. s. 183-191. Saatavilla: [http://www.chemicalweekly.com/Profiles/Styrene\\_Butadiene\\_Rubber.pdf](http://www.chemicalweekly.com/Profiles/Styrene_Butadiene_Rubber.pdf) [Viitattu: 10.7.2015]
- Ciesielski, A. (1999) An Introduction to Rubber Technology. Shawbury, Rapra Technology Limited. 179 sivua.
- Day, G. (2009) General Purpose Elastomers and Blends. Teoksessa: Dick, J.S. (ed.). *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*. 2nd edition. Munich ja Cincinnati, Hanser Publications.
- Dick, J.S. & Rader, C.P. (2014) Raw Materials Supply Chain for Rubber Products: Overview of the Global Use of Raw Materials, Polymers, Compounding Ingredients, and Chemical Intermediates. Cincinnati, Hanser. 600 sivua.
- Dierkes, W. (2005) *Economic mixing of silica-rubber compounds*. Ph.D Thesis. University of Twente.
- Döring, C, Thiele S.K.H. & Heidenreich, D. (2015) Multi-functionalized SSBR and compound vulcanizate performance characteristics. Rubber World. February. s. 35-41.
- Hahtola, J. (2006) *Kumisekoitusten prosessointivuus pintalinjalla*. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto.
- Hirasawa, T. (2010) Polylactic acid resin composition. Pat. number 2247666 A1. Application number EP20090734911. Available from: <http://www.google.com/patents/EP2247666A1?cl=en> [Accessed: 13.7.2015]
- Johnson, Peter S. (2001). Rubber Processing: an introduction, Hanser, 145 sivua.
- Kayton Industries (2015). Products. Saatavilla: [http://www.tire-machine.com.tw/tw\\_upload/userfiles/image/0410-9.jpg](http://www.tire-machine.com.tw/tw_upload/userfiles/image/0410-9.jpg) [Viitattu: 4.11.2015]

- Keuter, H. (2012) Effect of Process Parameters on Product Properties. Teoksessa: Limper, A (ed). *Mixing of Rubber Compounds*. Munich and Cincinnati, Hanser Publications.
- Kraiburg TPE GmbH & Co. (2016). New test results in new values: Measuring Hardness Using Shore A and D. Saatavilla: [http://www.kraiburg-tpe.com/assets/files/uploads/ktpe\\_fl\\_iso7619-1\\_en\\_1210\\_2954.pdf](http://www.kraiburg-tpe.com/assets/files/uploads/ktpe_fl_iso7619-1_en_1210_2954.pdf) [Viitattu: 14.1.2016]
- Klockman, O. (2013) Internal Mixer – a Reaction Vessel. Teoksessa: Limper, A (ed). *Mixing of Rubber Compounds*. Munich and Cincinnati, Hanser Publications.
- LaClair, T.J. (2006) Rolling Resistance. Teoksessa: Brewer, H.K ym. (eds.) *The Pneumatic Tire*. U.S. Department of Transportation, National Highway Traffic Safety Administration.
- Limper, A. (2012) Processing Aspects of Rubber Mixing. Teoksessa: Limper, A (ed). *Mixing of Rubber Compounds*. Munich and Cincinnati, Hanser Publications.
- Limper, A & Schramm, D. (2001) Better process description for the extrusion of silica and carbon black compounds. *Rubber Chemistry and Technology*. November/December. p. 899.
- Lindberg, I. (2014). *Silikalujitetun kumisekoitteen dispersio*. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto.
- Liu, X ym. (2014) Preparation, structure, and properties of solution-polymerized styrene-butadiene rubber with functionalized end-groups and its silica-filled composites. *Polymer (United Kingdom)*, 55(8), s. 1964-1976. Saatavilla: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.067> [Viitattu: 23.7.2015].
- Maghami, S. ym. (2013) The interaction of functionalized SBRs with silica and ZnO and its effect on dynamic mechanical properties. In *Fall 184<sup>th</sup> Technical Meeting of the Rubber Division of the American Chemical Society, Inc.* Paper #32. Cleveland, Ohio, lokakuun 7.-10. American Chemical Society.
- Matador Rubber s.r.o. (2007) Test methods of rubber materials and products. Saatavilla: [http://laroverket.com/wp-content/uploads/2015/03/Test\\_Methods\\_of\\_Rubber\\_Materials\\_and\\_Products.pdf](http://laroverket.com/wp-content/uploads/2015/03/Test_Methods_of_Rubber_Materials_and_Products.pdf) [Viitattu: 29.7.2015]
- Mihara, S. (2009) *Reactive processing of silica-reinforced tire rubber: new insight into the time-and temperature-dependance of silica filled rubber interaction*. Ph.D thesis, University of Twente.
- MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH. DisperTester 3000: Operating instructions.

MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH (2010). MonDispersion: Operating instructions.

Ngai, K. L. & Capaccioli, S & Plazek, D.J. (2013) The Viscoelastic Behavior of Rubber and Dynamics of Blends. Teoksessa: Erman, B, Mark, J.E. & Roland, C.M. (eds). *The Science and Technology of Rubber*. USA and UK: Elsevier.

Okel, T. (2010) CMPS: Eliminates production drawbacks, enhances fuel efficiency, safety and environmental performance. Rubber World. August. p. 13-25.

Polimeri Europa. (2009) Styrene Butadiene random copolymers: Proprietary process technology. Saatavilla: [https://www.eni.com/en\\_IT/attachments/azienda/attivita-strategie/petrolchimica/licensing/S-SBR-flyer-lug09.pdf](https://www.eni.com/en_IT/attachments/azienda/attivita-strategie/petrolchimica/licensing/S-SBR-flyer-lug09.pdf) [Viitattu: 10.7.2015]

Rautanen, A. (2002). *Täyssilikasekoitusten ekstrudoitavuuden parantaminen sekoittamistyön optimoinnilla*. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto.

Rinker, M & Limper, A. (2012) Mixing characteristics of Polymers in an Internal Mixer. Teoksessa: Limper, A (ed). *Mixing of Rubber Compounds*. Munich and Cincinnati, Hanser Publications.

Rodgers, B, & Waddell, W. (2013) The Science of Rubber Compounding. Teoksessa: Erman, B, Mark, J.E. & Roland, C.M. (eds). *The Science and Technology of Rubber*. USA and UK: Elsevier.

Ryzko, P. (2012) Effect of Process Parameters on Product Properties. Teoksessa: Limper, A (ed). *Mixing of Rubber Compounds*. Munich and Cincinnati, Hanser Publications.

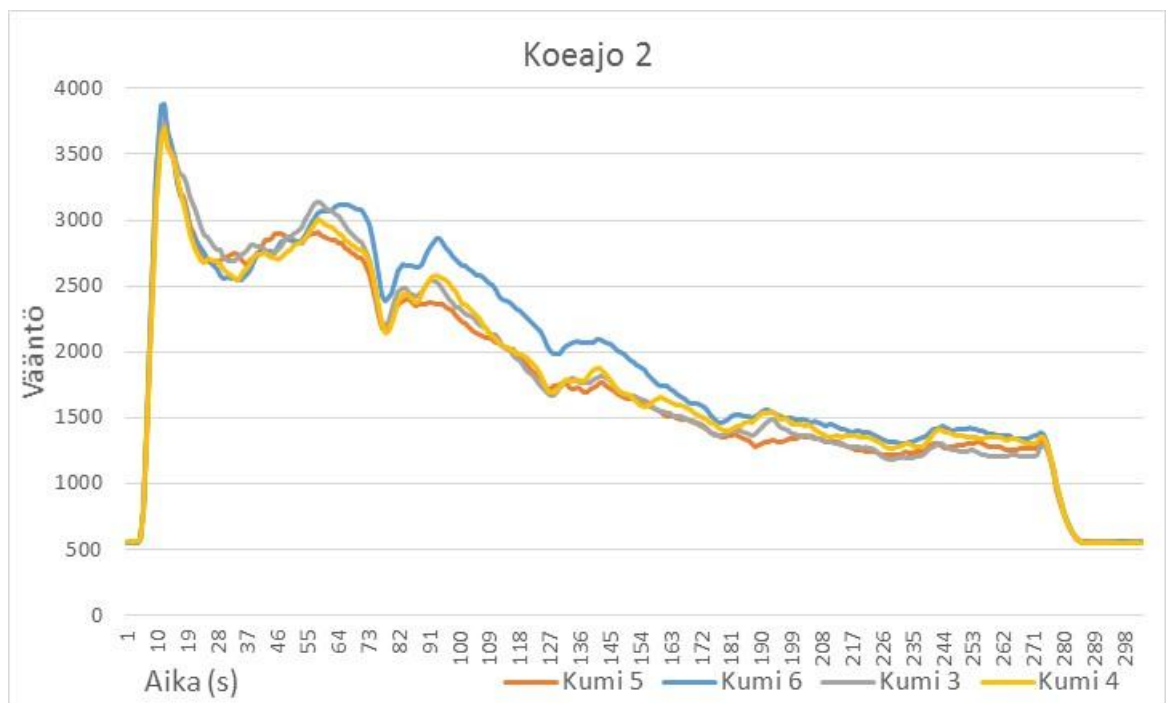
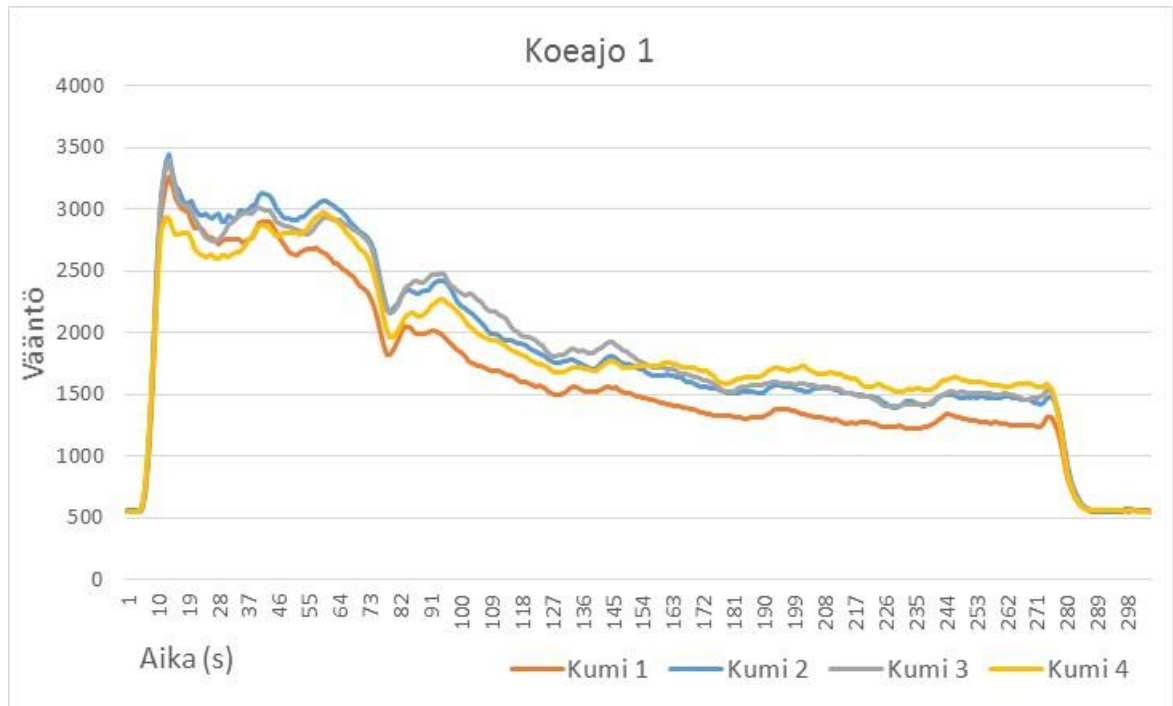
Seo, B, Kim, K, Lee, H, Lee, J-Y, Kwag, G & Kim, W. (2015) Effect of Styrene-Butadiene Rubber with Different Macrostructures and Functional Groups on the Dispersion of Silica in the Compounds. *Macromolecular Research*. 23 (5) s. 466-473.

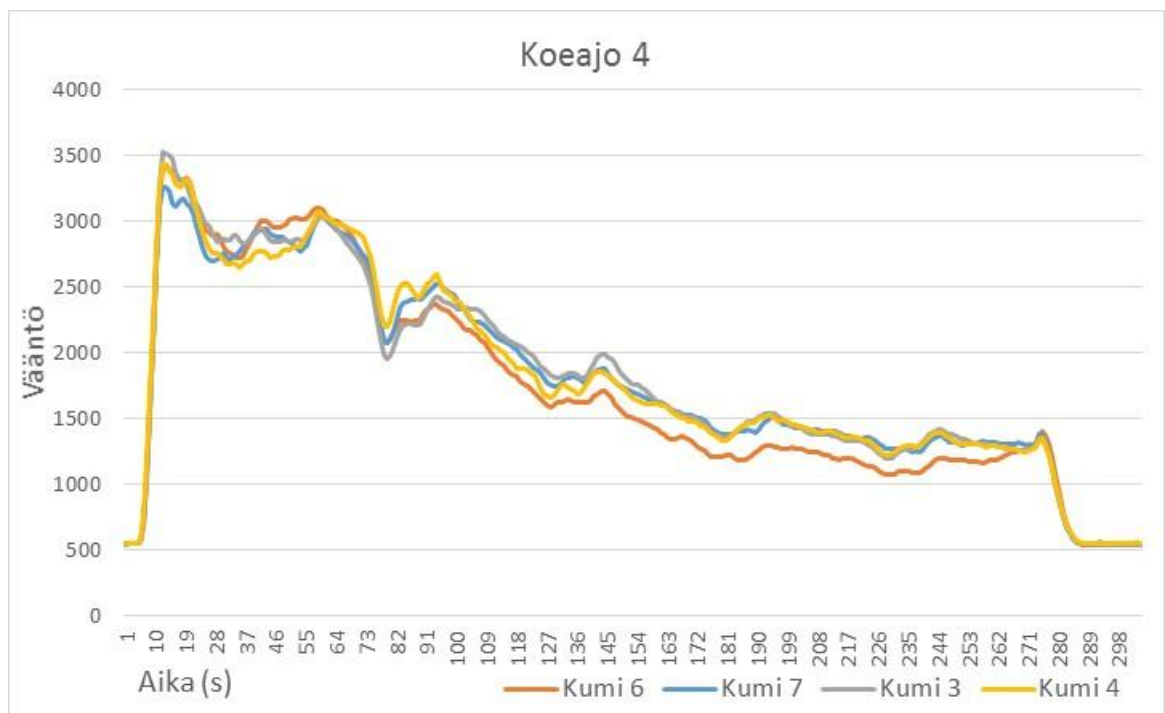
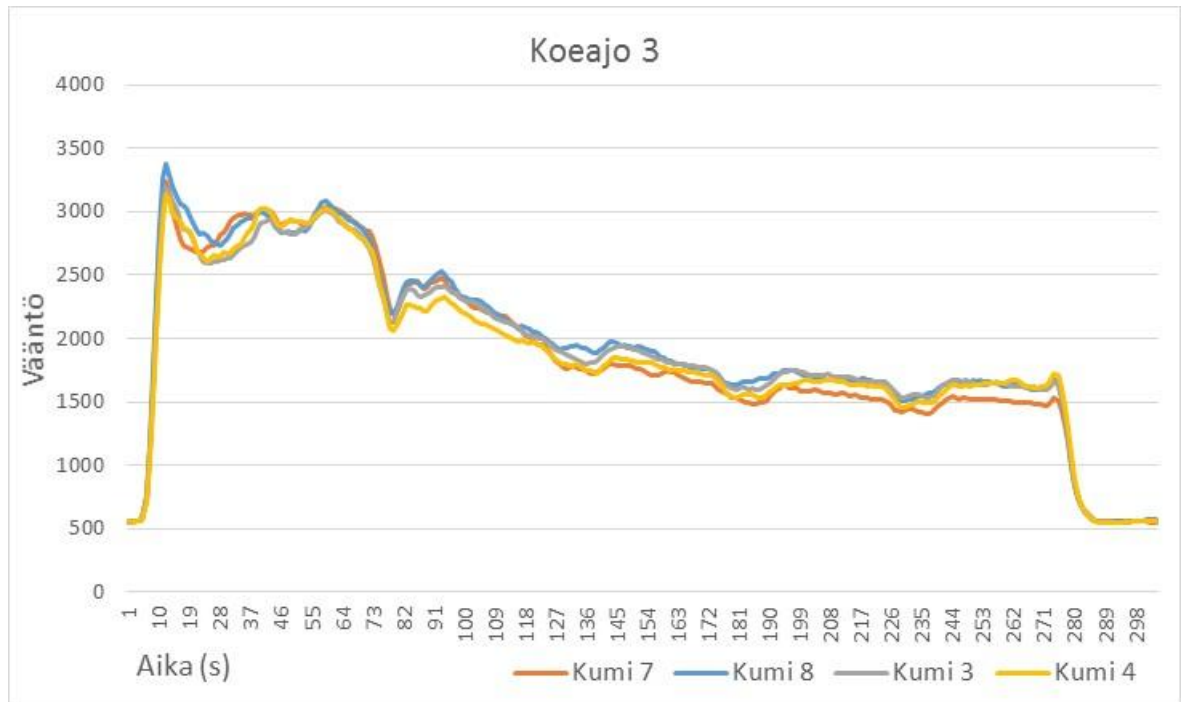
Schuster, R.H. (2013) Dispersion and Distribution of Fillers. Teoksessa: Limper, A (ed). *Mixing of Rubber Compounds*. Munich and Cincinnati, Hanser Publications.

Thiele, S.K.H. (2007) Novel Functionalized SSBR for silica containing tires. in *Fall 172<sup>nd</sup> Technical meeting of the Rubber Division of the American Chemical Society, Inc.* October 16-18. Cleveland.

Transportation Research Board Special Report No. 286 (2006) *Tires and Passenger Vehicle Fuel Economy*. National Research Council of the National Academics.

**LIITE A: SEKOITUSTAPAHTUMAN B-VAIHEEN VÄÄNTÖKÄYRÄT**



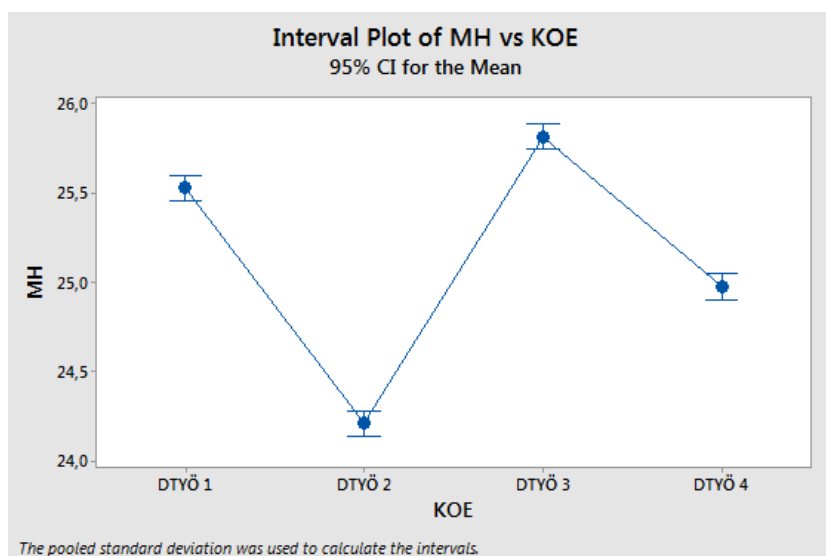


## LIITE B: MH-TULOSTEN VARIANSSIANALYYSIN TULOKSET JA KUVAAJAT KOEAJOILLE, SEKÄ REFERENSSIKUMIEN VERTAILULLE

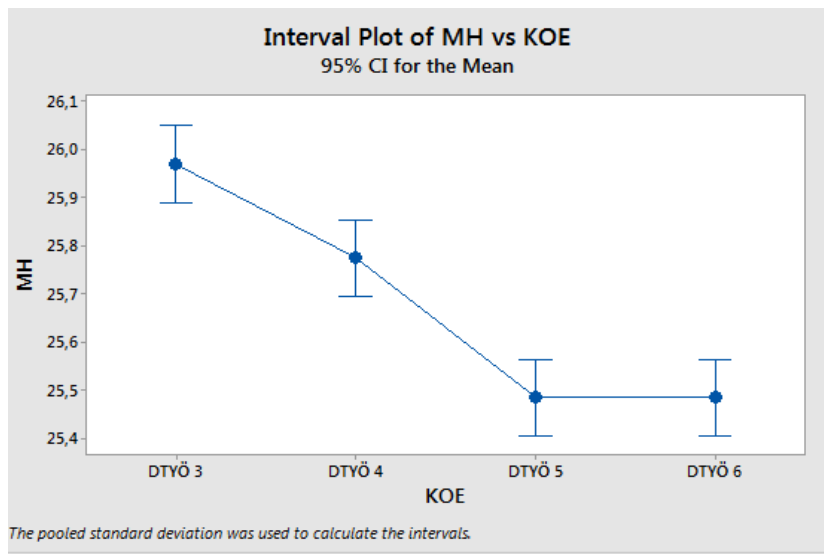
Taulukko 1: MH-tuloksille tehdyn varianssianalyysin tuloksia. Liitteen taulukossa ja kuvissa käytetty merkintä DTYÖ on rinnastettavissa työssä muualla käytettyyn merkintään Kumi.

Koeajo	KOE	n	Keskiarvo	Keskihajonta	95% luottamusväli	
					yläraja	alaraja
1	DTYÖ 1	11	25,5291	0,0921	25,4581	25,6001
	DTYÖ 2	11	24,2118	0,1277	24,1408	24,2828
	DTYÖ 3-1	11	25,8155	0,1284	25,7444	25,8865
	DTYÖ 4-1	10	24,977	0,1134	24,9025	25,0515
2	DTYÖ 3-2	13	25,9692	0,1953	25,8897	26,0488
	DTYÖ 4-2	13	25,7746	0,1129	25,6951	25,8542
	DTYÖ 5	13	25,4846	0,1354	25,4051	25,5642
	DTYÖ 6	13	25,4846	0,1105	25,4051	25,5642
3	DTYÖ 3-3	12	25,6275	0,2298	25,4839	25,7711
	DTYÖ 4-3	12	26,0067	0,263	25,863	26,1503
	DTYÖ 7	12	24,7592	0,1887	24,6155	24,9028
	DTYÖ 8	12	25,7625	0,2938	25,6189	25,9061
4	DTYÖ 3-4	12	25,4125	0,2407	25,268	25,557
	DTYÖ 4-4	12	25,7258	0,2437	25,5814	25,8703
	DTYÖ 6	12	25,9933	0,3073	25,8489	26,1378
	DTYÖ 7	12	24,5092	0,1865	24,3647	24,6536

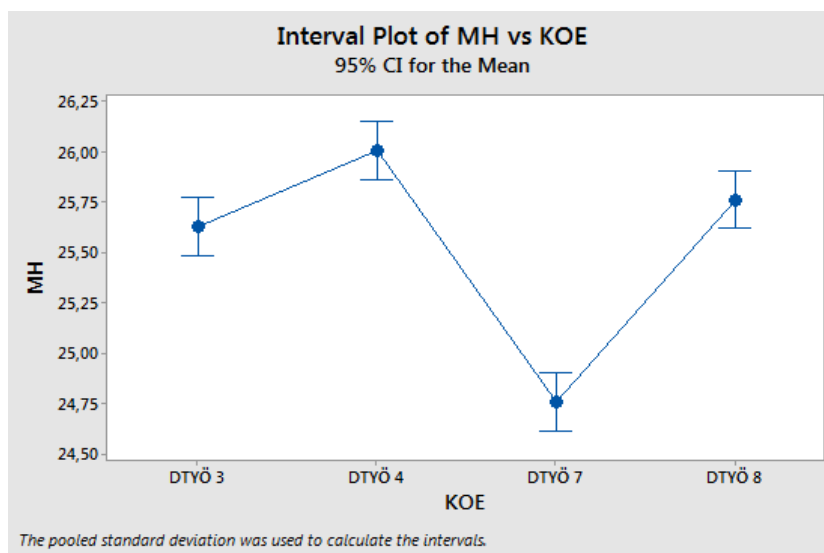
Koeajo 1:



Koeajo 2:

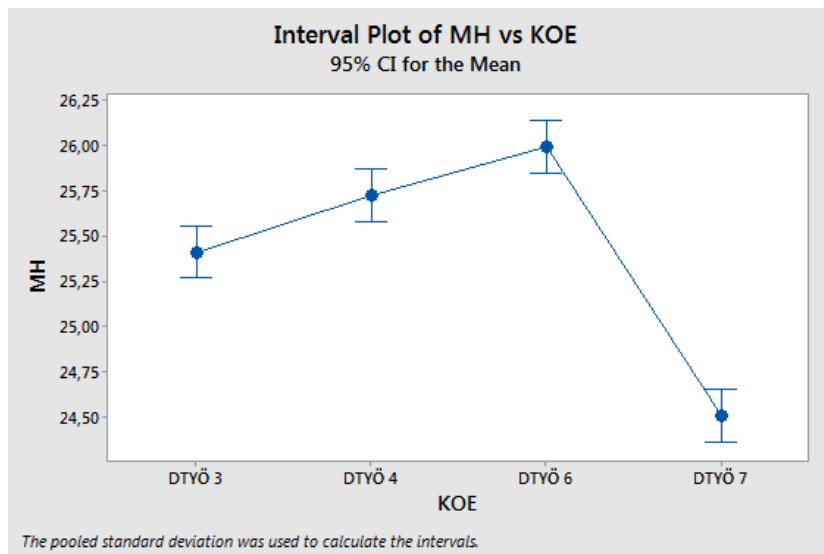


Koeajo 3:

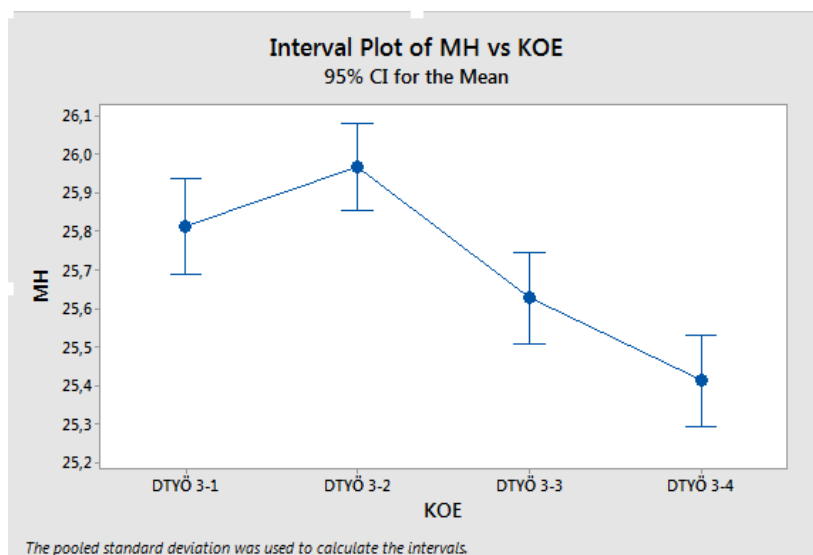




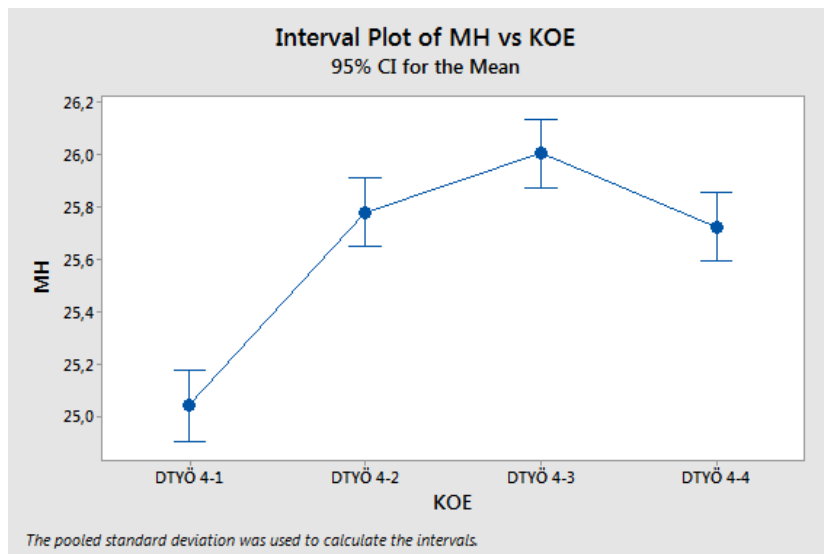
Koeajo 4:



Kumin 3 vertailu koeajojen välillä:



Kumin 4 vertailu koeajojen välillä:



## LIITE C: TAN $\Delta$ :N KÄYRÄT LÄMPÖTILAN FUNKTIONA KAIKILLE KOEAJOILLE, SEKÄ REFERENSSIKUMIEN VERTAILULLE

